

GERÇEK ÖRNEKLERDE ESER İNORGANİK
SELENYUM TÜRLERİNİN
KİNETİK/SPEKTROMETRİK YÖNTEMLE
BELİRLENMESİ
ESRA BAĞDA

DOKTORA TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

CUMHURİYET ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

GERÇEK ÖRNEKLERDE ESER İNORGANİK SELENYUM
TÜRLERİNİN KİNETİK/SPEKTROMETRİK YÖNTEMLE
BELİRLENMESİ

ESRA BAĞDA

DOKTORA TEZİ

KİMYA ANABİLİM DALI

TEZ DANIŞMANI
PROF. DR. MEHMET AKÇAY

SİVAS
2010

Bu tez Cumhuriyet Üniversitesi Senatosu'nun 24.09.2008 tarihli ve 007 sayılı kararı ile kabul edilen Fen/Sağlık Bilimleri Enstitüsü Lisansüstü Tez Yazım Kılavuzu adlı yönergeye göre hazırlanmıştır.

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	I
ABSTRACT.....	III
TEŞEKKÜR.....	V
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	VI
ÇİZELGELERDİZİNİ.....	IX
KISALTMALAR DİZİNİ.....	X
1.GİRİŞ.....	1
1.1. Kimyasal Kinetik.....	2
1.2. Molekül Çarpışmaları ve Tepkime Hızı.....	2
1.3. Sıcaklık ve Tepkime Hızı.....	4
1.4. Derişimler ve Tepkime Hızı.....	5
1.5. Hız Denklemleri ve Sıcaklık.....	6
1.6. Tepkime Hızı.....	7
1.7. Hız Yasaları.....	7
1.8.Tepkime Derecesi (Mertebesi)	8
1.9. Kinetik Verilerin Değerlendirilmesi.....	11
1.9.1. İyonik Şiddet Etkisinin Araştırılması	12
1.9.2. Tepkime Derecesinin Belirlenmesi	14
1.9.3. Aktifleşme Enerjilerinin Belirlenmesi	14
1.10. Kinetik yöntemler.....	15
1.10.1. Katalitik Yöntemler	15
1.10.2. Kinetik Eşitlikler ve Tepkime Mekanizmaları.....	16
1.10.3. Belirleme Yöntemleri.....	19
1.10.3.1. Başlangıç Hızı Yöntemi.....	19
1.10.3.2. Differansiyel Sabit Zaman Yöntemi.....	20
1.10.3.3. Differansiyel Değişken Zaman Yöntemi.....	21
1.10.4. Katalitik Modifiye Yöntemler	21
1.10.5. Tepkime Türleri.....	22
1.10.5.1. Olağan Katalitik Tepkimeler	22
1.10.5.1.1. Redoks Tepkimeleri.....	22
1.10.5.1.2. Kemilüminesans Tepkimeleri.....	23
1.10.5.1.3. Bozunma ve Kompleksleşme Tepkimeleri.....	23
1.10.5.2. Landolth Tepkimeleri.....	23
1.10.6. İndikatör Tepkimeler İçin Karıştırma Yöntemleri.....	24
1.10.7. Belirleme Sınırı ve Seçicilik.....	24
1.11. Kinetik Yöntemlerde Kullanılan Yeni Enstrümantal Teknikler.....	25
1.12. Kimyasal Kinetik Yöntemlerin Analitik Açından Değerlendirilmesi.....	28
1.13. Selenyumun Önemi.....	31
1.13.1. Vücuttaki Görevleri	32
1.13.2. Selenyum Eksikliği.....	33
1.13.3.Toksisite.....	34
1.13.4. Düzenleme	34
1.14. Selenyumun Kinetik Belirlenmesine Dair Araştırmalar.....	36

2. MATERYAL VE METOD.....	43
2.1. Kimyasallar ve Enstrümantal Cihazlar.....	43
2.2. Genel Yöntem	45
2.2.1. GS İndikatör tepkimesi.....	45
2.2.2. MY İndikatör Tepkimesi.....	45
2.2.3. TM İndikatör Tepkimesi.....	46
2.3. Girişim çalışmaları.....	46
2.4. Girişimci türlerin uzaklaştırılması.....	47
2.5. Gerçek Örneklerdeki selenyumun belirlenmesi.....	47
2.5.1. Veteriner Hekim İlaçlarında Toplam Selenyum Tayini.....	47
2.5.2. Kaplıca Sularında ve Yapay Örneklerde Selenyum Tayini ve Türleme.....	48
3. BULGULAR.....	50
3.4. GS İndikatör Tepkimesi İçin Kinetik Parametrelerin Araştırılması	50
3.4.1. GS İndikatör Tepkimesine İyonik Şiddetin Etkisi	51
3.4.2. GS İndikatör Tepkimesi İçin Boya ve İndirgene Göre Tepkime Derecelerinin Araştırılması	53
3.4.3. GS İndikatör Tepkimesinin Aktifleşme Enerjilerinin Araştırılması.....	56
3.5. MY İndikatör Tepkimesi İçin Kinetik Parametrelerin Araştırılması	58
3.5.1. MY İndikatör Tepkimesine İyonik Şiddet Etkisinin Araştırılması.....	60
3.5.2. MY İndikatör Tepkimesi İçin Boya ve İndirgene Göre Tepkime Derecelerinin Araştırılması	62
3.5.3. MY İndikatör Tepkimesinin Aktifleşme Enerjilerinin Araştırılması	65
3.6. TM İndikatör Tepkimesi İçin Kinetik Parametrelerin Araştırılması	65
3.6.1. TM İndikatör tepkimesine İyonik Şiddet Etkisinin Araştırılması	68
3.6.2. TM İndikatör Tepkimesi İçin Boya ve İndirgene Göre Tepkime Derecelerinin Araştırılması	69
3.6.3. TM İndikatör Tepkimesinin Aktifleşme Enerjilerinin Araştırılması	72
3.7. Tepkime Hızına Değişkenlerin Etkisi	73
3.7.1. GS İndikatör Tepkime Optimizasyon Çalışmaları	73
3.7.1.1. Duyarlığa pH'ın Etkisi.....	73
3.7.1.2. Duyarlığa Tampon Miktarının Etkisi	74
3.7.1.3. Duyarlığa Sodyum Sülfür Derişiminin Etkisi.....	75
3.7.1.4. Duyarlığa GS Derişiminin Etkisi	76
3.7.1.5. Duyarlığa Sıcaklığın Etkisi	77
3.7.1.6. GS İndikatör Tepkimesinde Tepkime Süresinin Optimizasyonu.....	78
3.7.2. MY İndikatör Tepkimesi Optimizasyon Çalışmaları	79
3.7.2.1. MY İndikatör Tepkimesine Sürfaktanların Etkisi	79
3.7.2.2. Duyarlığa pH'ın Etkisi	80
3.7.2.3. Duyarlığa Tampon Miktarının Etkisi.....	81
3.7.2.4. Duyarlığa CTAB Miktarının Etkisi.....	81
3.7.2.5. Duyarlığa Sodyum Sülfür Derişiminin Etkisi	82
3.7.2.6. Duyarlığa MY Derişiminin Etkisi	83
3.7.2.7. Duyarlığa Sıcaklığın Etkisi	84
3.7.2.8. MY İndikatör Tepkimesinde Tepkime Süresinin Optimizasyonu.....	85
3.7.3. TM İndikatör tepkimesi Optimizasyon Çalışmaları.....	86
3.7.3.1. Duyarlığa pH etkisi	86
3.7.3.2. Duyarlığa Sodyum Sülfür Derişiminin Etkisi	88

3.7.3.3. Duyarlğa Taylor Mavisi Derişiminin Etkisi	89
3.7.3.4. Duyarlğa Sıcaklığın Etkisi	90
3.7.3.5. TM İndikatör Tepkimesine Tepkime Süresinin Etkisi	91
3.8. Analitik Parametreler	93
3.9. Girişim Çalışması	95
3.10. Yöntemin Analitik Uygulamaları	97
3.11. Kaplıca Örneklerinde ve Yapay Örneklerde Türleme	99
3.11.1. GS İndikatör Tepkimesi	99
3.11.2. MY İndikatör Tepkimesi.....	99
3.11.3. TM İndikatör Tepkimesi	100
4. TARTIŞMA VE SONUÇ	102
5. KAYNAKLAR.....	109
6. ÖZGEÇMİŞ.....	117

ÖZET

GERÇEK ÖRNEKLERDE ESER DÜZEYDE BULUNAN İNORGANİK SELENYUM TÜRLERİNİN KİNETİK/SPEKTROMETRİK YÖNTEMLERLE BELİRLENMESİ

Esra BAĞDA

Doktora Tezi, Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Mehmet AKÇAY

2009, 117 sayfa

İnorganik selenyum türlerinin belirlenmesi, elementin toksisitesi bakımından büyük önem taşımaktadır. Selenyum türlerinin kinetik spektrofotometrik belirlenmesi, seçenek yöntemlerle kıyaslandığında, pahalı reaktif ve sarf malzemesi gerektirmemesi yanında spektrofotometre gibi her laboratuvarında bulunabilecek bir cihaz ile gerçekleştirilebilmesi gibi önemli avantajlara sahiptir. Bu çalışmada selenyumun kinetik spektrofotometrik belirlenmesi için seçilebilecek yeni indikatör tepkimelerin belirlenmeleri bu tepkime koşullarının optimumlaştırılarak bazı gerçek örneklerle uygulanabilirliği araştırılmıştır.

Selenyum(IV)'ün katalizör olarak davrandığı tepkimeler içerisinde katalitik etkinin en fazla olduğu Giemsa stain, Methylene yeşili ve Taylor mavisi indikatör tepkimeleri araştırılmıştır. Her üç tepkime için optimum koşullar belirlenmiş ve selenyuma karşı analitik sinyalin doğrusal olduğu aralıklar belirlenmiş, bu aralıkta girişimci türler için tolerans sınırları araştırılmıştır. Girişim yapan metal iyonlarının uzaklaştırılması için DOWEX 50W X 8-100 kuvvetli bazik katyon değiştirici reçine kullanılmıştır. Katalitik tepkimenin seçiciliği katyon değiştirici reçine kullanılarak büyük oranda artırılmıştır.

Geliştirilen indikatör tepkimeler selenyum tayini için, çeşitli veteriner hekim ilaçlarına (Yeldif, Selephose gibi) ve kaplıca suyu örneklerine

uygulanmıştır. Ayrıca kaplıca suyu örneklerinde ve yapay örneklerde inorganik selenyum türlemesi çalışmaları yapılmıştır.

Optimum koşullar altında üç indikatör tepkimenin hız sabitleri, ve aktifleşme enerjileri belirlenmiştir. Ayrıca hız belirleyen basamakta indikatör tepkimeye katılan türlerin yükleri çarpımı ve tepkime mekanizmasının aydınlatılması için birincil kinetik tuz etkisi araştırılmıştır.

Anahtar kelimeler: Selenyum, kinetik analiz, indikatör reaksiyon

ABSTRACT

KINETIC/SPECTROPHOTOMETRIC DETERMINATION OF TRACE AMOUNTS OF INORGANIC SELENIUM SPECIES AT REAL SAMPLES

Esra BAĞDA

Doctorate Thesis, Department of Chemistry

Supervisor: Prof. Dr. Mehmet AKÇAY

2010, 117 pages

Determination of inorganic selenium species is much critical, since the toxicity of the element depends on its concentration. Kinetic spectrophotometric determination of selenium has some advantages because it does not need expensive reagents and it can be done instrument which every laboratory has. In this study, determination of inorganic selenium by kinetic spectrophotometric method, employing new indicator reaction systems were investigated. New reaction mediums were optimized and applicability of the methods on some real samples was also discussed.

Among the new indicator reactions that selenium acts as catalyst more effectively for Giemsa stain, Methylene green and Taylor's blue reactions. For these reaction optimization of the medium and linear range of analytical signal were determined and tolerance limits of interfering species were studied. DOWEX 50W X 8-100, a strong acidic resin was used to remove potential interfering cationic species. In addition, the selectivity of the catalytic reactions was greatly improved usage of the resin.

The developed indicator reactions were applied on some medical preparates (Yeldif, Selephose etc.) and spring water samples. Inorganic selenium speciation was studied for spring water samples and some synthetic samples.

The rate constants and activation energies for all three reactions were determined under optimum conditions. In addition, the product of charges of

the species involved in rate determining step of indicator reaction and primary kinetic salt effect for elucidation of reaction mechanisms were studied.

Key words: Selenium, kinetic analysis, indicator reaction

TEŞEKKÜR

Doktora eğitimim süresince sabır ve titizlikle bana yol gösteren, çalıőmam boyunca yakın desteğini ve tezdeki bilimsel yardımlarını eksik etmeyen değerli hocam Prof. Dr. Mehmet AKÇAY'a

Tezin yazımı aőamasında güncel kitapları sağlayan değerli hocam Prof. Dr. Dursun SARAYDIN'a,

Tez deneyleri esnasında bana yol gösteren değerli hocam Doç. Dr. Ramazan GÜRKAN'a,

Çalıőmam boyunca sürekli moral ve güç veren, güler yüzlerini eksik etmeyen sevgili arkadaşlarım Arő. Gör. Ceylan HEPOKUR, Arő. Gör. Dr. Nuket KARTAL TEMEL ve Arő. Gör. Dr. DEMET BAYBAŐ'a,

Tanıdığım günden bugüne dek her konuda sabırla yardımcı olan, zorlukları beraber aőtığımız, iyi günde, kötü günde, hastalıkta ve sağlıkta birlikte olmak istediğim insan, sevgili eőim Efkan BAĞDA'ya,

Doktora eğitimim süresince beni sabırla bekleyen, zor anlarımda güzel yüzünü düşünerek huzur bulduğum, bazı zamanlar zorunlu olarak ihmal ettiğim canım kızım Zeynep Duru BAĞDA'ya,

Yardıma ihtiyacım olan her konuda severek elinden gelen her őeyi yapan canım annem Ahsen ER'e ve babam Ahmet Turan Yetgel ER'e

teşekkür ederim...

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. Moleküller Arası Çarpışma.....	3
Şekil 1.2. Isı Veren (Egzotermik) Bir Tepkimenin Enerji Diyagramı.....	4
Şekil 1.3. Aynı Maddenin İki Farklı Sıcaklıkta Molekülleri Arasındaki Enerji Dağılımı.....	5
Şekil 1.4. Tamamlanmaya Giden Bir Tepkimenin Bileşen Derişimlerinin Zamana Göre Değişimi.....	6
Şekil 1.5. Kimyasal Kinetik Yöntemlerinin Sınıflandırılması.....	17
Şekil 1.6. Başlangıç hızı yöntemi, (A) Zamana karşı derişim (B) Başlangıç derişimine karşı başlangıç hızı grafiği.....	20
Şekil 1.7. Sabitlenmiş Zaman Yöntemi (A) Zamana Karşı Derişim (B) Farklı Başlangıç Derişimlerindeki C'ye Karşı Sabit Zamanda P'nin Değişimi.....	20
Şekil 1.8. Değişken Zaman Yöntemi (A) Zamana Karşı Derişim (B) Farklı Başlangıç Derişimlerindeki C'nin İstenilen Son Derişime Ulaşması İçin Geçen Zamanın Tersisi.....	21
Şekil 1.9. Akış Durdurma Tekniği.....	27
Şekil 1.10. Santrifüj Sistemli Analizörler.....	28
Şekil 2.1. Kangal Balıklı Kaplıca Suyu Örneği Ve Yapay Örneklerde Selenyum Türlemesi.....	49
Şekil 3.1. Tampon+GS+ Sülfür Sistemi İçin İlk 5 Dakikalık Absorpsiyon Spektrumları.....	51
Şekil 3.2. Tampon+ GS+Se(IV)+Sülfür Sistemi İçin İlk 5 Dakikalık Absorpsiyon Spektrumları.....	51
Şekil 3.3 . Optimum Koşullar Altında GS İndikatör Tepkimesinde Katalizörlü ve Katalizörsüz Tepkimeler İçin Ortamın İyonik Şiddetinin (Karakökünün) Tepkime Hız Sabitlerine Etkisi.....	52
Şekil 3.4. Optimum Koşullar Altında GS Derişiminin Tepkime Hızına Etkisi.....	54
Şekil 3.5. GS İndikatör Tepkimesi İçin İnert Tuz Ortamında ($\mu=0,04$) Optimum Koşullar Altında Katalizörlü Ve Katalizörsüz Tepkime Hız Sabitlerinin Sülfür Derişimi İle Değişimi.....	55
Şekil 3.6. GS İndikatör Tepkimesi İçin (İnert Tuz Katılmamış) Optimum Koşullar Altında Katalizörlü Ve Katalizörsüz Tepkime Hız Sabitlerinin Sülfür Derişimi İle Değişimi.....	55
Şekil 3.7. GS İndikatör Tepkimesinde Optimum Koşullar Altında Katalizörlü ve Katalizörsüz Tepkime Hız Sabitlerinin Sıcaklığın Tersisi İle Değişimi.....	57
Şekil 3.8. Tampon+MY+ Sülfür Sistemi İçin İlk 5 Dakikalık Absorpsiyon Spektrumları.....	59

Şekil 3.9. Tampon+MY+ CTAB + Sülfür Sistemi İçin İlk 5 Dakikalık Absorpsiyon Spektrumları.....	59
Şekil3.10.Tampon+MY+CTAB+Se(IV) Sülfür Sistemi İçin İlk 5 Dakikalık Absorpsiyon Spektrumları.....	59
Şekil 3.11. Optimum Koşullar Altında MY İndikatör Tepkimesinde Katalizörlü ve Katalizörsüz Tepkimeler İçin Ortamın İyonik Şiddetinin (Karakökünün) Tepkime Hız Sabitlerine Etkisi.....	61
Şekil 3.12. Optimum Koşullar Altında MY Derişiminin Katalizörlü ve Katalizörsüz Tepkime Hızına Etkisi.....	62
Şekil 3.13. MY İndikatör Tepkimesi İçin İnert Tuz Ortamında ($\mu=0,04$) Optimum Koşullar Altında Katalizörlü ve Katalizörsüz Tepkime Hız Sabitlerinin Sülfür Derişimi İle Değişimi.....	63
Şekil 3.14. MY İndikatör Tepkimesi İçin (İnert Tuz Katılmamış) Optimum Koşullar Altında Katalizörlü ve Katalizörsüz Tepkime Hız Sabitlerinin Sülfür Derişimi İle Değişimi.....	64
Şekil 3.15. MY İndikatör Tepkimesinde Optimum Koşullar Altında Katalizörlü ve Katalizörsüz Tepkime Hız Sabitlerinin Sıcaklığın Tersine İle Değişimi.....	65
Şekil 3.16. Tampon+TM+ Sülfür Sistemi İçin İlk 5 Dakikalık Absorpsiyon Spektrumları.....	67
Şekil 3.17. Tampon+TM+ Se(IV) Sülfür Sistemi İçin İlk 5 Dakikalık Absorpsiyon Spektrumları.....	66
Şekil3.18.Optimum Koşullar Altında Taylor Mavisi İndikatör Tepkimesinde Katalizörlü ve Katalizörsüz Tepkimeler İçin Ortamın İyonik Şiddetinin (Karakökünün) Tepkime Hız Sabitlerine Etkisi.....	68
Şekil 3.19. Optimum Koşullar Altında Taylor Mavisi Derişiminin Katalizörlü ve Katalizörsüz Tepkime Hızına Etkisi.....	69
Şekil 3.20. Taylor Mavisi İndikatör Tepkimesi İçin İnert Tuz Ortamında ($\mu=0,006$) Optimum Koşullar Altında Katalizörlü ve Katalizörsüz Tepkime Hız Sabitlerinin Sülfür Derişimi İle Değişimi.....	70
Şekil 3.21. Taylors Mavisi İndikatör Tepkimesi İçin (İnert Tuz Katılmamış) Optimum Koşullar Altında Katalizörlü ve Katalizörsüz Tepkime Hız Sabitlerinin Sülfür Derişimi İle Değişimi.....	71
Şekil 3.22. Taylor Mavisi İndikatör Tepkimesinde Optimum Koşullar Altında Katalizörlü Ve Katalizörsüz Tepkime Hız Sabitlerinin Sıcaklığın Tersine İle Değişimi.....	72
Şekil 3.23. GS İndikatör Tepkimesi İçin Katalizörlü ve Katalizörsüz Tepkime Hızına pH'ın Etkisi.....	74
Şekil 3.24. GS İndikatör Tepkimesi İçin Katalizörlü ve Katalizörsüz Tepkime Hızına Tampon Çözeltilisinin Etkisi.....	75
Şekil 3.25. GS İndikatör Tepkimesi İçin Katalizörlü ve katalizörsüz Tepkime Hızına Sodyum Sülfür Derişiminin Etkisi.....	76
Şekil 3.26. GS Yöntemi İçin Katalizörlü ve Katalizörsüz Tepkime Hızına GS Derişiminin Etkisi.....	77
Şekil 3.27. GS İndikatör Tepkimesi İçin Katalizörlü ve Katalizörsüz Tepkime Hızına Sıcaklığın Etkisi.....	78

Şekil 3.28. GS İndikatör Tepkimesi İçin Katalizörlü ve Katalizörsüz Tepkimenin Zamanla İlerleyişi.....	79
Şekil 3.29. MY İndikatör Tepkimesi Duyarlığa Çeşitli Sürfaktanların Etkisi...80	
Şekil 3.30. MY İndikatör Tepkimesi İçin Katalizörlü ve Katalizörsüz Tepkime Hızına pH'nin Etkisi.....	80
Şekil 3.31. MY İndikatör Tepkimesi İçin Katalizörlü ve Katalizörsüz Tepkime Hızına Tampon Çözeltilisinin Etkisi.....	81
Şekil 3.32. MY İndikatör Tepkimesi İçin Katalizörlü ve Katalizörsüz Tepkime Hızına CTAB Çözeltilisinin Etkisi.....	82
Şekil 3.33. MY İndikatör Tepkimesi İçin Katalizörlü ve Katalizörsüz Tepkime Hızına Sodyum Sülfür Derişiminin Etkisi.....	83
Şekil 3.34. Methylene Yeşili İndikatör Tepkimesi İçin Katalizörlü ve Katalizörsüz Tepkime Hızına MY Derişiminin Etkisi.....	84
Şekil 3.35. MY İndikatör Tepkimesi İçin Katalizörlü ve Katalizörsüz Tepkime Hızına Sıcaklığın Etkisi.....	85
Şekil 3.36. MY indikatör Tepkimesi İçin Katalizörlü ve Katalizörsüz Tepkimenin Zamanla İlerleyişi.....	86
Şekil 3.37. Taylor Mavisi İndikatör Tepkimesi İçin Katalizörlü ve Katalizörsüz Tepkime Hızına pH'nin Etkisi Duyarlığa Tampon Miktarının Etkisi.....	87
Şekil 3.38. Taylor Mavisi İndikatör Tepkimesi İçin Katalizörlü ve Katalizörsüz Tepkime Hızına Tampon Çözeltilisinin Etkisi.....	88
Şekil 3.39. Taylor Mavisi İndikatör Tepkimesi İçin Katalizörlü ve Katalizörsüz Tepkime Hızına Sodyum Sülfür Derişiminin Etkisi.....	89
Şekil 3.40. Taylor mavisi İndikatör Tepkimesi İçin Katalizörlü ve Katalizörsüz Tepkime Hızına Taylor Mavisi Derişiminin Etkisi.....	90
Şekil 3.41. Taylor Mavisi İndikatör Tepkimesi İçin Katalizörlü ve Katalizörsüz Tepkime Hızına Sıcaklığın Etkisi.....	91
Şekil 3.42. Taylor Mavisi İndikatör Tepkimesi İçin Katalizörlü ve Katalizörsüz Tepkimenin Zamanla İlerleyişi.....	92
Şekil 4.1. CTAB Miseli İle Selenosülfür Etkileşimi.....	105

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 1.1. Tepkime Derecelerine Göre Diferansiyel ve İntegral Hız Eşitlikleri.....	10
Çizelge 1.2. Kinetik Analiz Yöntemlerinin Sınıflandırılması.....	17
Çizelge 1.3. Biyolojik ve Çevresel Sistemde Bulunan Bazı Selenyum Türleri.....	32
Çizelge 3.1. GS İndikatör Tepkimesinde Farklı Başlangıç Sülfür Derişimlerinde, İner Tuz Katılmadan ve $\mu=0,04$ Ortamında Hız Sabitleri.....	54
izelge 3.2. MY İndikatör Tepkimesinde Farklı Başlangıç Sülfür Derişimlerinde, İner Tuz Katılmadan ve $\mu=0,04$ Ortamında Hız Sabitleri.....	63
Çizelge 3.3. TM İndikatör Tepkimesinde Farklı Başlangıç Sülfür Derişimlerinde, İner Tuz Katılmadan ve $\mu=0,04$ Ortamında Hız Sabitleri.....	70
Çizelge 3.4. GS, MY ve TM Yöntemleri İçin Analitik Parametreler.....	94
Çizelge 3.5. Optimum Koşullar Altında İndikatör Tepkimelerin Doğruluğu ve Kesinliği.....	93
Çizelge 3.6. Optimum Koşullar Altında GS, MY ve TM yöntemleri için çeşitli girişimci türler için tolerans limitler.....	96
Çizelge 3.7. Optimum Koşullar Altında GS, MY ve TM Yöntemleri İçin Çeşitli Girişimci Türlerin (500 Kat) Katyon Değiştirici Reçine ile Uzaklaştırılması Tolerans Limitleri.....	97
Çizelge 3.8. Optimum Koşullar Altında GS, MY ve TM Yöntemleri İçin Çeşitli Veteriner Hekim İlaçları İle Yapılan Analiz Sonuçları.....	98
Çizelge 3.9. Optimum Koşullar Altında GS İndikatör Tepkimesi İçin Kaplıca Suyu Örneği Ve Yapay Örneklerde Türleme Sonuçları.....	99
Çizelge 3.10. Optimum Koşullar Altında MY İndikatör Tepkimesi İçin Kaplıca Suyu Örneği Ve Yapay Örneklerde Türleme Sonuçları.....	100
Çizelge 3.11. Optimum Koşullar Altında TM İndikatör Tepkimesi İçin Kaplıca Suyu Örneği Ve Yapay Örneklerde Türleme Sonuçları.....	101
Çizelge 4.1. Literatürde Var Olan Bazı Kinetik Selenyum Tayini Yöntemleri İçin ve Bu Çalışmada Önerilen Üç Yeni Yöntem İçin Çalışma Aralıkları....	107

KISALTMALAR DİZİNİ

UV	Ultraviyole
ICP MS	Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry
NAA	Neutron Activation Analysis
FIA	Flow Injection Analysis
GS	Giemsa Stain
MY	Methylene Yeşili
TM	Taylors Mavisi
CTAB	Setil Trimetil Amonyum Bromür
μ	İyonik şiddet
k	Hız sabiti
ϵ	Molar absorpsiyon katsayısı
r	Regresyon katsayısı
v	Hız
ΔA_{se}	Selenyumlu tepkime için absorbans farkı
ΔA_o	Katalizörsüz tepkime için absorbans farkı
Ea, Ee	Aktifleşme (etkinleşme enerjisi)
BSS	Bağlı standart sapma

1. GİRİŞ

Eser elementlerin belirlenmesi UV spektrometresi, ETAAS, ICP-MS, NAA, FIA, iyon kromatografisi, anodik sıyırma teknikleri gibi birçok değişik yöntemle yapılabilir. Enstrumantal yöntemlerin düşük belirleme sınırları, yüksek duyarlık ve seçicilik, çoklu element analizi imkanı gibi bir çok avantajı vardır. Bununla birlikte bu yöntemlerin çoğu, kullanımı uzmanlık isteyen, pahalı donanımlar gerektirmektedir ve bu donanımların çoğu rutin laboratuvarlarda bulunmamaktadır [1-7].

Diğer taraftan kolay ulaşılabilir kimyasal yöntemler ise duyarlık yönünden kötüdür. Bu nedenle eser element analizinde kimyasal tepkimelerin kullanılabilirliği geçen yüz yıl boyunca araştırılmıştır. Özellikle enzimlerin yüksek seçiciliği ve yüksek turnover sayısı (dönüşüm katsayısı), düşük belirleme sınırlı, yüksek seçiciliği olan basit enzimatik katalitik yöntemlerin gelişmesine neden olmuştur. Katalitik analizlerin önemli bir kolu ise enzimatik yöntemlerden daha basit olan katyonik, anyonik ve koordine bileşiklerin kullanıldığı yöntemlerdir. Bu tip kinetik katalitik yöntemler eser analiz için çok uygun yöntemlerdir. Kinetik katalitik yöntemlerin en önemli avantajı çok düşük belirleme sınırlarının çok basit ve kolay ulaşılabilir enstrümental cihazlarla, özellikle fotometrik yöntemlerle elde edilebilmesidir. Kinetik katalitik yöntemler tepkime hızının tepkime şartları ile değiştiği yöntemlerdir. Bu nedenle geliştirilen yöntemlerin optimizasyonu titizlikle yapılmalıdır. Yöntemlerin optimizasyonunda kimyasal kinetik, katalizör ve koordinasyon kimyasının teorik yaklaşımları göz önünde bulundurulmalıdır [8-16].

Kimyasal kinetik yöntemlerinin ilk uygulamaları 19. yüzyılın sonlarında, enzimlerin katalitik aktivitelerinin tayin edildiği yöntemleridir. Substratın bulunduğu çözeltiye uygun bir enzimin eklenip sabit bir süre için tepkime izlenmekteydi. Enzimlerin aktivitesi, tepkimeye giren substrat miktarının ölçülmesi ile tayin ediliyordu. Enzimler aynı zamanda hidrojen peroksit ve karbohidratların nicel tayini işlemlerinde de kullanılmaktaydı.

Enzimatik olmayan katalizörlerin, katalitik olmayan tepkimelerin ve bir örnekteki bir çok analit türün tepkime hızlarının farkının kullanılması ile katalitik yöntemlerin kullanımı 20. yüzyılın ilk yarısında daha da

yaygınlaşmıştır. Bununla birlikte 1960'dan itibaren bu yöntemlerin kullanılması yaygınlığını kaybetmiştir. Bunun en önemli nedeni, kinetik yöntemler de tepkimeyi aktive ya da inhibe eden girişimci türlerin varlığı, pH, sıcaklık gibi ortam şartlarının iyi kontrol edilememesinden dolayı olası hataların geniş bir kesimde şüphe uyandırmasıdır. Bu sınırlamaların bir çoğu 1960, 1970 ve 1980'li yıllarda enstrümantal yöntemlerin ve hataları gideren veri analiz yöntemlerinin gelişimi ile ortadan kalkmıştır. 1980'li yıllardan itibaren yeniden ilgi çeken kinetik analiz yöntemleri geliştirilmiştir [16-23].

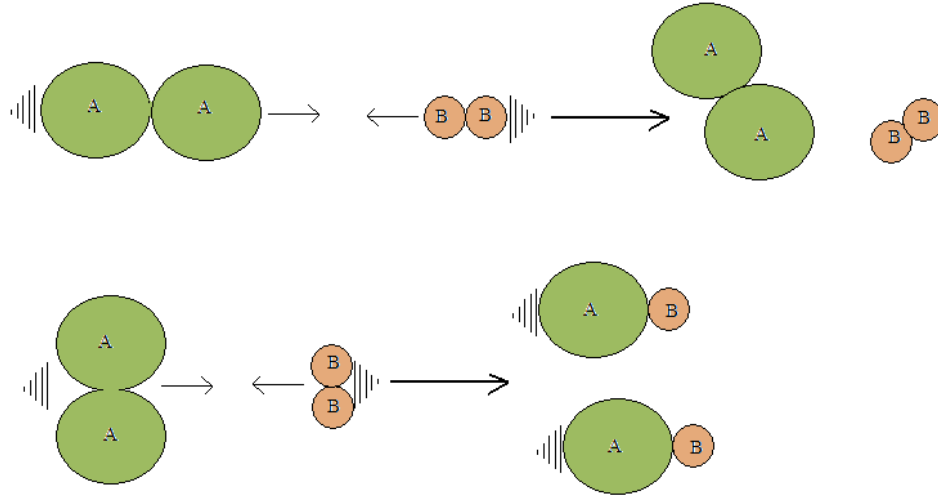
Katalitik kinetik yöntemlerin gelişimi aktivatörlerin kullanımı ile oldukça hızlanmıştır. Aktivatörlerin kullanımı ile katalitik yöntemlerin duyarlılığında, belirleme sınırında, seçiciliğinde ve kesinliğinde iyileşme sağlanması hedeflenir. En güncel aktivatör türleri, çözelti içerisinde mikro heterojen sistemlerin oluşturulduğu surfaktanlardır. Son yirmi senedir katalitik yöntemlerde iyileşme sağlanmak için tepkime ortamının- türlerin reaktifliği dahil-özellikleri surfaktanların kullanılması ile değiştirilmektedir. Tepkime ortamında çözünürlük, denge sabitleri, tepkime hızı ve mekanizması gibi bazı özellikleri surfaktanların misel oluşurmasıyla değişir [24-28].

1.1. Kimyasal Kinetik

Kimyasal kinetik, kimyasal tepkimelerin zamanla ilerleyişini ve ilerleme hızını değiştirme olanaklarını araştıran bilim dalıdır. Tepkimeye giren maddelerin birbirleri ile etkileşerek tepkimeden çıkan maddeleri oluşturabilmeleri için olası yollar ve bu yolların değiştirilmesi için yapılması gereken etkileri kimyasal kinetik inceler. Kimyasal tepkimelerin hızlarının belirlenmesi, kontrol edilmesi ve atomik ya da moleküler düzeydeki tepkime mekanizmasının açıklanması kimyasal kinetiğin ana konusudur. Bir tepkimenin başlamasından denge konumuna ulaşmasına dek geçen süre içerisindeki tüm etkileşimler kimyasal kinetik içerisinde incelenir [23].

1.2. Molekül Çarpışmaları ve Tepkime Hızı

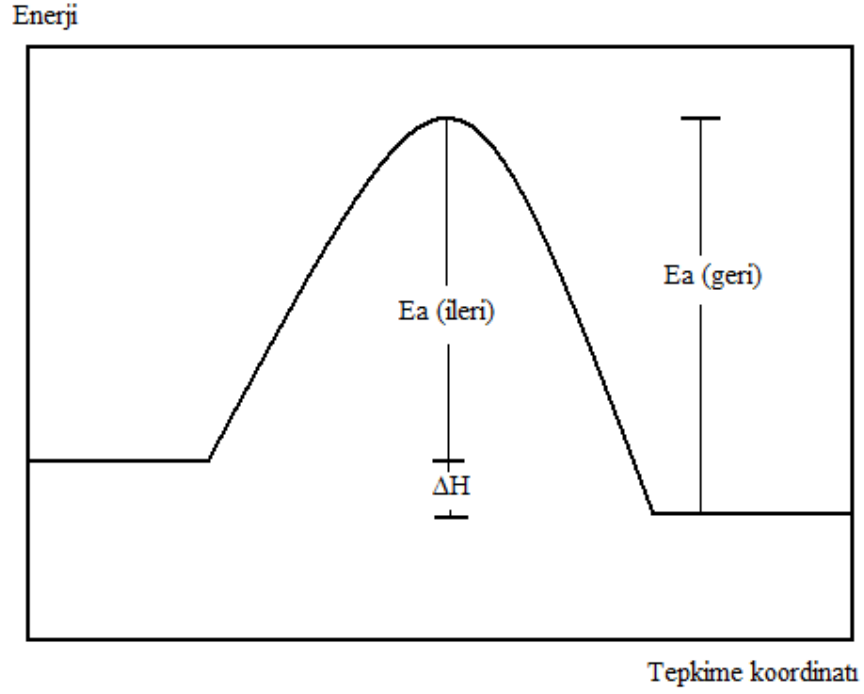
Çoğu tepkimeler bir kaç basamak üzerinden yürür ve bu basamaklar için yazılan tepkime denklemlerinin toplamı asıl tepkimenin denklemini verir. Bir tepkimenin, basamaklara ayrılıp ve bu basamakların denklemleri yazılarak



Şekil 1.1. Moleküller arası çarpışma

açıklanmasına tepkime mekanizmasının aydınlatılması denir. Moleküller arasındaki tepkimenin yürümesi için moleküller arasında çarpışma olması gerekmektedir. Fakat moleküller arasındaki her çarpışma tepkime ile sonuçlanmaz. Moleküller arasında birim zamandaki toplam çarpışma sayısı denel olarak belirlenen tepkime hızı ile kıyaslanırsa genellikle toplam çarpışma sayısının küçük bir kesrinin tepkimesi ile sonuçlanan etkin çarpışma olduğu anlaşılır.

Çarpışmaların etkin olması için üç koşulun sağlanması gerekir: (1) moleküller tepkime vermeye uygun geometride çarpışmalıdır (şekil 1.1). (2) Çarpışmanın molekül içindeki atomların yer değiştirmesine yol açacak enerji ile olmalıdır (şekil 1.2 ve şekil 1.3). (3) Çarpışan moleküllerde atomlar arasında elektronların verilmesi ya da ortak kullanılması sonunda kararlı yeni moleküller ya da kararlı ara ürünler oluşmalıdır.

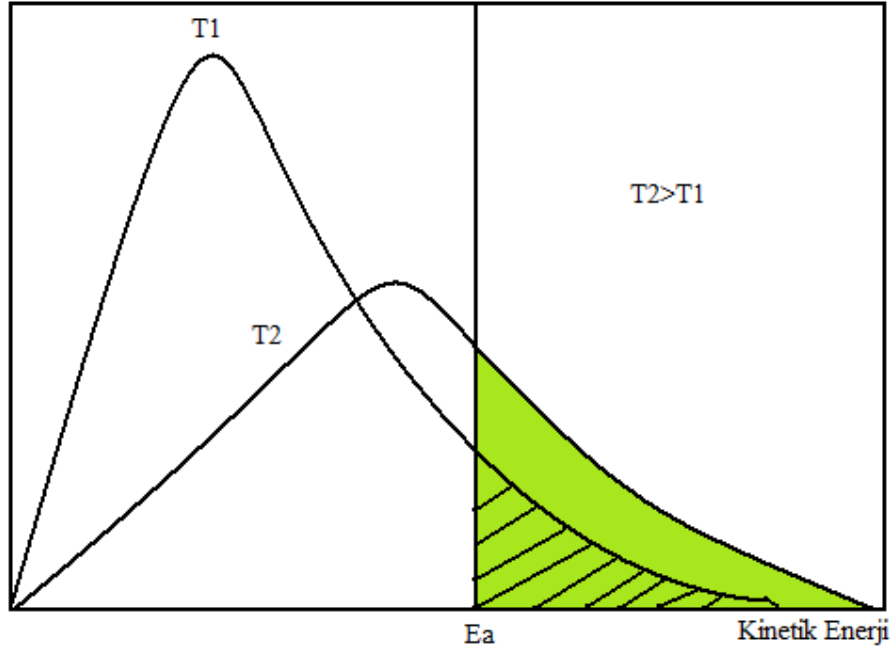


Şekil 1.2. Isı veren (egzotermik) bir tepkimenin enerji diyagramı

1.3. Sıcaklık ve Tepkime Hızı

Isı salan ve ısı alan tüm tepkimelerin hızı sıcaklık yükseldikçe artar. Sıcaklığın yükselmesi ile hızlanan moleküller birim zamanda daha çok sayıda çarpışacaklardır. Sıcaklık yükselmesi ile artan birim zamandaki toplam çarpışma sayısı içinde, etkin çarpışma kesirinin de çok yükseldiğini göstermektedir.

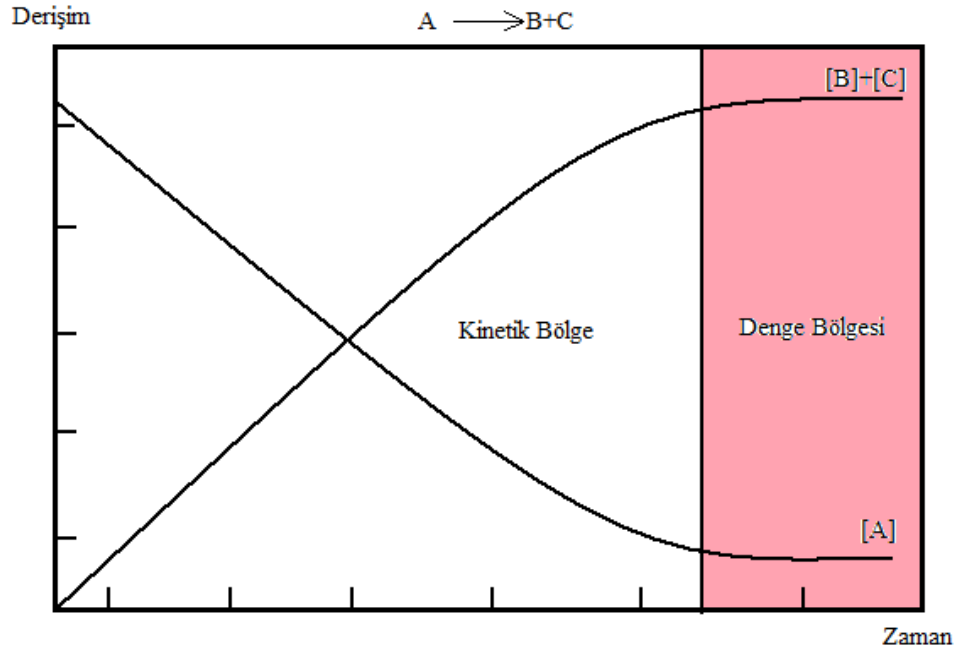
Tepkimeye giren moleküllerin etkin çarpışmaları ile Aktifleşmiş (etkinleşmiş) kompleks adı verilen kararsız bir ara bileşik oluşur. Aktifleşmiş kompleksin potansiyel enerjisi ile tepkimeye giren moleküllerin potansiyel enerjisi arasındaki fark E_a ile simgelenir ve etkinleşme enerjisi adını alır.



Şekil 1.3. Aynı maddenin iki farklı sıcaklıkta molekülleri arasındaki enerji dağılımı

1.4. Derişimler ve Tepkime Hızı

Tepkime hızı genellikle tepkimeye giren maddelerin derişimine bağlıdır. Tepkimeye giren maddelerin derişimleri yükseltildiğinde, belirli bir hacimde daha çok molekül olacak, birim zamandaki toplam çarpışmaların sayısı artacak ve bu sonuçlarda tepkime hızının artmasına yol açacaktır. Şekil 1.4'de tamamlanmaya giden bir tepkimedeki derişimlerin tepkime süresi ile değişimi gösterilmektedir. Bir kimyasal tepkime için genellikle denel yoldan belirlenen tepkime hızları, tepkime giren maddelerin derişimlerine bağlı olan bir matematiksel bağıntı şeklinde yazılabilir. Bu bağıntılara hız denklemleri adı verilir. Bir tepkimenin kimyasal denklemi, yalnızca tepkimeye



Şekil 1.4. Tamamlanmaya giden bir tepkimenin bileşen derişimlerinin zamana göre değişimi

giren ve çıkan maddeleri stokiyometrik olarak içerir. Oysa bazı tepkimeler farklı basamaklardan oluşan bir mekanizma ile olmaktadır. Her bir basamak, tepkimeye giren ve çıkan maddeleri derişimine bağlı olarak yavaş ya da hızlı olarak yürümektedir. Bundan dolayı hız denklemleri, tepkimenin katsayıları denkleştirilmiş stokiyometrik denklemlerine göre doğrudan yazılamazlar ve ancak deneyle belirlenebilirler. Denel yoldan belirlenen hız denklemi genellikle en yavaş yürüyen basamak için yazılan hız denkleminin aynıdır. Farklı basamaklardan oluşan bir tepkimedeki en yavaş yürüyen basamak hızı belirleyen basamak (HBB) olarak adlandırılır.

1.5. Hız Denklemleri ve Sıcaklık

Tepkime hız sabiti k 'nın sıcaklıkla değişimi Arrhenius tarafından $k=A \cdot e^{-E_e/RT}$ eşitliği ile açıklanmıştır. Bu eşitlikte, A tepkime için belirli bir sabit, e doğal logaritma tabanı E_e tepkimenin etkinleşme enerjisi, R gaz sabiti, T mutlak sıcaklıktır.

Eğer Arrhenius denkleminin doğal logaritması alınırsa,
 $\ln k = \ln A - E_e/RT$ şekline dönüşür.

Denel verilerden $\ln k - 1/T$ grafir çizilirse elde edilen doğrunun eğimi $-E_c/R$, kesimi ise $\ln A$ 'yı verecektir. Grafikten bulunan eğim ve kesim değerlerinden sırayla E_c , etkinleşme enerjisi ve A sabiti hesaplanabilir.

Sonuç olarak, tepkime hızının bağlı olduğu değişkenleri,
 $r = d[A]/dt = k[A]^n = A \cdot e^{-E_c/RT} \cdot [A]^n$ şeklinde özetleyebilir.

1.6. Tepkime Hızı

Tepkimeye giren maddelerden birinin derişiminin birim zamandaki azalmasına tepkime hızı denir. Tepkime başlamasından t zaman sonra tepkimeye giren A maddesinin derişimi $[A]$ ise, tepkime hızı;

$$\text{Tepkime hızı} = - d[A] / dt$$

Tepkimeye giren maddenin derişimi azaldığı için (-) işareti konulur. Eğer tepkime hızı ürüne göre yazılacak olursa, t zaman sonra oluşacak ürünün derişimi $[P]$ ise;

$$\text{Tepkime hızı} = + d[P] / dt$$

$aA \rightarrow bB + cC$ gibi bir tepkime için

$$\text{hız} = -1/a d[A]/dt = 1/b d[B] / dt = 1/c d[C] / dt$$

Oluşan her b mol B veya c mol C için a mol A harcanmaktadır. Bir tepkimenin hız denklemi deneysel olarak bulunmalıdır Bir kimyasal tepkime, bazı basamaklardan geçerek oluşuyorsa tepkimenin hızı bu basamaklardan en yavaş olanın hızına eşit olacaktır.

Bir tepkimenin moleküleritesi, hız belirleyen basamakta rol alan moleküllerin ya da iyonların sayısıdır.

1.7. Hız Yasaları

Çoğu tepkimelerin hızları zamanla değişir. Başlangıçta, tepkenlerin derişimleri en yüksek seviyesinde olduğundan, tepkime en yüksek hızda gerçekleşir. Zaman içerisinde tepkenler harcandığından ve ürünler oluştuğundan, ileri tepkime yavaşlar, geri tepkime hızlanır (tersinir tepkimeler için). Sonunda, ya tepkime dengeye ulaşır, ya da tamamlanır ve hız sıfır değerini alır. Denge, ileri tepkimenin hızı geri tepkimenin hızına eşittir, ve bundan sonra derişimlerde net değişim gözlenmez.

Çoğu durumda tepkime hızı hız yasası olarak bilinen basit eşitliğe

uymaktadır. Bir hız yasası tepkime hızını, hız sabiti k ve tepkimeye katılan maddelerin farklı kuvvetlerde yükseltelen derişimlerinin bir ürünü olarak ifade edilir:

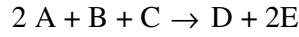
$$\text{hız} = v = k [A]^m [B]^n \quad (1)$$

Hızlı bir tepkimenin k değeri de yüksektir. Bir tepkime ilerledikçe, hızı tepkime yasasına göre, derişime bağı olarak değışir ancak k değeri değışmez, sabittir. Hız sabiti k sıcaklığa bağıdır, ancak derişimden bağımsızdır.

Derişimlerin yükseltildiğı (m, n, ...) kuvvetleri genelde tipik tam sayılardır (fakat kesirli ve negatif sayılar da olabilirler). Sıfır değeri de alabilirler, ama bu durum hız yasasında gösterilmez, çünkü $[A]^0 = 1$ olduğundan hız k ya eşittir.

1.8.Tepkime Derecesi (Mertebesi)

Bir tepkimenin toplam derecesi hız yasasındaki (Eşitlik (1)) üslerin toplamına eşittir. Tepkimenin A ya göre derecesi [A] nin hız yasasındaki üssü, aynı şekilde B ye göre [B] nin üssüdür ve diğere maddeler için de bu şekilde devam eder. Eğer bir maddenin derişimi hız yasasında belirtilmemişse, tepkime bu maddeye göre sıfıncı derecedendir. Örneğın,



tepkimesinin hız yasası

$$\text{hız} = v = k [A] [B]^2$$

tepkime A ya göre birinci dereceden, B ye göre ikinci dereceden, C ye göre sıfıncı dereceden, ve toplamda da üçüncü derecedendir.

$$\text{tepkime hızı} = k[A]^m[B]^n$$

Sıfıncı dereceden bir tepkimenin hız eşliğinde üstler toplamı sıfıra eşittir.

$$m+n=0$$

A →ürünler

$$\text{tepkime hızı} = k[A]^0 = k = \text{sabit}$$

Birinci dereceden bir tepkimenin hız eşliğinde üstler toplamı bire eşittir.

$$m+n=1$$

Bu tür tepkimelerde genelde tek bir tepken ürünlere dönüşür.

$$\text{tepkime hızı} = k[A]^1$$

İkinci dereceden bir tepkimenin hız eşliğinde üstler toplamı ikiye eşittir.

$$m+n=2$$

$$\text{tepkime hızı} = k[A]^2$$

Sözde (Pseudo) dereceden tepkimelerde tepkime kinetiğini basitleştirmek için, tepkimenin daha düşük dereceli tepkimeler gibi davranmaları sağlanır. Örneğin tepkenlerden birinin derişimi sabit tutularak, birinci derecedenmiş gibi davranması sağlanan ikinci dereceden tepkimelere yalancı birinci dereceden tepkimeler denir.

Çizelge 1.1'de çeşitli dereceden tepkimeler için diferansiyel hız eşitlikleri, integral hız eşitlikleri gösterilmiştir.

Çizelge 1.1. Tepkime derecelerine göre diferansiyel ve integral hız eşitlikleri

Tepkime dercesi	Diferansiyel hız eşitliği	İntegral hız eşitliği	Grafik	Eğim	Yarılanma süresi
0	$-d[A]/dt = k[A]^0 = k$	$[A]_t = [A]_0 - kt$	t'ye karşı $[A]_t$	-k	$t_{1/2} = [A]_0 / 2k$
1	$-d[A]/dt = k[A]$	$\ln[A]_t = \ln[A]_0 - kt$	t'ye karşı $\ln[A]_t$	-k	$t_{1/2} = \ln 2 / k$
2	$-d[A]/dt = k[A]^2$	$1/[A]_t = 1/[A]_0 + kt$	t'ye karşı $1/[A]_t$	+k	$t_{1/2} = 1/k[A]_0$
3	$-d[A]/dt = k[A]^3$	$1/[A]_t^2 = 1/[A]_0^2 + 2kt$	t'ye karşı $1/[A]_t^2$	+2k	$t_{1/2} = 3/2k[A]_0^2$
1/2	$-d[A]/dt = k[A]^{1/2}$	$[A]_t^{1/2} = [A]_0^{1/2} - kt/2$	t'ye karşı $[A]_t^{1/2}$	-k/2	$t_{1/2} = [(2-2^{1/2}) [A]_0^{1/2}] / k$
3/2	$-d[A]/dt = k[A]^{3/2}$	$1/[A]_t^{1/2} = 1/[A]_0^{1/2} + kt/2$	t'ye karşı $1/[A]_t^{1/2}$	k/2	$t_{1/2} = 2(2^{1/2}-1)/k[A]_0^{1/2}$

1.9. Kinetik Verilerin Değerlendirilmesi

Tepkime kinetiğinin incelenmesi amacı ile yapılan deneylerde çoğu kez tepkime hızının belirlenmesi gerekir. Bir kimyasal tepkimenin hızı reaktif ya da ürünlerden birinin derişimi uygun fiziksel ya da kimyasal yöntemlerle izlenerek bulunur. Hızlı tepkimelerde analiz ya da analiz yönteminin yavaşlığı halinde, ortamdan alınan örneklere, seyreltme, soğutma gibi işlemler uygulanarak tepkimenin durdurulması ya da yavaşlatılması sağlanır. Böylece, tepkime örneğinin alındığı andaki derişimi en az hata ile saptanmış olur.

Tepkime sisteminin, tepkime süresince derişimlerle orantılı değişen herhangi bir fiziksel özelliğini kaydetmek ya da gözlemek, ürün ya da reaktiflerin derişimlerini saptanmasından daha hızlı ve yararlı sonuçlar verebilmektedir. Gaz fazı tepkimelerinde sistemin basıncı, hacim değişiminin söz konusu olduğu çözültü tepkimelerinde (polimerizasyon tepkimeleri gibi) sistemin hacmi izlenebilir. Polarimetri, refraktometri, kolorimetri, spektrofotometri gibi optik yöntemlerden ya da iletkenlik ölçümü, potansiyometri, polarografi gibi elektroanalitik yöntemlerden de yararlanılır.

Tepkime kinetiklerinin incelenmesinde kullanılan yaklaşımlar, kimyasal yöntemler ve fiziksel yöntemler şeklinde iki grup altında toplanabilir. Kimyasal yöntemlerde tepkime ortamında bulunan bir maddenin (reaktif ya da ürün) doğrudan derişimi belirlenir. Ancak, böyle bir analizin yapılabilmesi için, uygulanan kimyasal yöntemin hızının tepkime hızı ile yarışabilir olması gerekir.

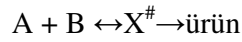
Fiziksel yöntemlerde ise tepkime ortamının tepkime süresince değişen basınç, hacim, iletkenlik, kırma indisi, vizkozite gibi bir fiziksel özelliği incelenir. Bu nedenle fiziksel yöntemler daha çok incelenen fiziksel özelliğin girdi ve ürünlerde belirgin biçimde farklı olduğu sistemlerde yararlıdır. Ayrıca gözlenen fiziksel özelliğin derişimlerle bir şekilde ilişkisi bulunmalıdır. Örneğin, girdilere göre iletkenliği yüksek ürünlerin oluştuğu çözültü tepkimelerinde, sistemdeki iletkenlik değişimi ürün derişimi ile orantılı olabilir. Böyle bir sistemin iletkenliğindeki değişim ölçülerek (konduktometri) tepkime hızı izlenebilir. Benzer şekilde renkli bir ürünün oluştuğu tepkimelerde

kolorimetrik yöntemle elde edilen sonuçlar, ürün derişimi ile orantılı olabilir. Polimerizasyon tepkimelerindeki hacim azalması oluşan polimer (ya da harcanan monomer) miktarına bağlıdır. Polimerizasyon süresince hacim azalması izlenerek (dilatometrik yöntem) polimerizasyon hızı bulunur.

Günümüzde fiziksel yöntemlere dayalı hızlı sonuçlar verebilen, bilgisayarlarla desteklenmiş duyarlı alet ve cihazlar bulunmaktadır. Bu tür sistemler ile tepkimenin kısa bir anında çok sayıda veri alabilme avantajı yanında, çoğu kez tepkime sisteminden örnek almaya gerek olmadığı için tepkime gidişe de bozulmaz [5, 13, 23, 24].

1.9.1. İyonik Şiddet Etkisinin Araştırılması

İyonik çözeltilerde elektrostatik etkileşimlerden dolayı ortamın iyonik şiddeti reaksiyon kinetiği üzerinde etkilidir. Tepkime hızı genellikle ortamda reaksiyona girmeyen ya da inert bir iyonik türün varlığında değişmektedir. Tepkime hızındaki bu değişiklik özellikle iyonik türler arasında bir tepkimeden bahsedildiği durumlarda daha fazladır, hatta çok düşük inert tuz derişimlerin de bile etki fazla olabilmektedir. Yüklü türlerin tepkime hızı üzerindeki bu etkisi tuz etkisi ya da elektrolit etkisi olarak bilinmektedir. Tuz etkisi birincil ve ikincil tuz etkisi olarak iki sınıfa ayrılır. Birincil tuz etkisi, elektrolit derişiminin aktivite katsayıları ve tepkime hızı üzerine etkisidir. İkincil tuz etkisi ise eklenen elektrolit nedeni ile reaksiyona giren türlerin derişimindeki gerçek değişimlerdir. Her iki etki de çözelti fazındaki iyonik tepkimeler için önemlidir.



Yukarıdaki tepkime için aktifleşmiş kompleks oluşumu denge sabiti şu şekildedir:

$$K^{\#} = \frac{a}{a_A a_B} = \frac{[X^{\#}] \gamma^{\#}}{[A][B] \gamma_A \gamma_B} \quad (3.1)$$

$$[X^{\#}] = K^{\#} [A][B] \frac{\gamma_A \gamma_B}{\gamma^{\#}} \quad (3.2)$$

Reaksiyon hızı

$$H_{Iz} = [X^\#] \frac{k_b T}{h} \quad (3.3)$$

$$H_{Iz} = \frac{k_b T}{h} K^\# [A][B] \frac{\gamma_A \gamma_B}{\gamma^\#} \quad (3.4)$$

kb: Boltzman sabiti, h: plank sabiti

Deneysel olarak reaksiyon hızı

$$H_{Iz} = k[A][B] \quad (3.5)$$

şeklinde dir. Son iki denklemden k hız sabiti çekilirse:

$$k = \frac{k_b T}{h} K^\# \frac{\gamma_A \gamma_B}{\gamma^\#} \quad (3.6)$$

ya da

$$k = k_0 \frac{\gamma_A \gamma_B}{\gamma^\#} \quad (3.7)$$

k_0 tüm aktivite katsayıları birim olduğundaki hız sabitidir. Bu eşitliğin logaritması alınır;

$$\log k = \log k_0 + \log \gamma_A + \log \gamma_B - \log \gamma^\# \quad (3.8)$$

şeklinde logaritmik bir eşitlik elde edilir. Debye hükel eşitliğinden

$$\log \gamma = -0,509 z_i^2 \mu^{1/2} \quad (3.9)$$

Debye hükel eşitliğini denklem (3.8)'ye uygularsak

$$\log k = \log k_0 + 1,02 Z_A Z_B \mu^{1/2} \quad (3.10)$$

Bu eşitlik Bronsted eşitliği olarak bilinir. Eşitlik (3.10)'dan görüldüğü gibi $\mu^{1/2}$ e karşı log k grafiği çizilirse eğimi $1,02 Z_A Z_B$ olan doğrusal bir grafik elde edilir. $Z_A Z_B$ çarpımı eğimin işaretini belirler.

- i. A ve B iyonik türleri eğer aynı işaretlilerse $Z_A Z_B$ çarpımı pozitifdir ve hız sabiti iyonik şiddetin artması ile artar.
- ii. A ve B iyonik türleri eğer farklı işaretlilerse $Z_A Z_B$ çarpımı negatifdir ve hız sabiti iyonik şiddetin artması ile azalır.
- iii. A ve B iyonik türlerinden birinin yükü sıfırsa $Z_A Z_B$ çarpımı sıfırdır ve hız sabiti iyonik şiddetten bağımsızdır.

k'nın iyonik şiddetle bu şekilde değişmesine birincil tuz etkisi denir.

Birincil tuz etkisi, optimum koşullar altında her üç indikatör tepkime için iyonik şiddetin inert bir tuzun eklenmesi ile incelenmiştir.

1.9.2. Tepkime Derecesinin Belirlenmesi

Kinetik çalışmaların en önemli noktalarından birisi tepkime derecesinin belirlenmesidir. Tepkime derecelerinin belirlenmesi için bir çok yöntem mevcuttur.

- a. Tepkimeye giren türlerden yalnızca birinin derişiminin değiştirilip diğerlerinin sabit tutulması ile reaksiyon hızının incelenmesi ile tepkime derecesi belirlenebilir. Bunun için analitin derişimi diğer bileşenlerin derişiminden büyük tutulmalıdır.

Eğer bu mümkün değilse analit derişiminin zamana karşı logaritması incelenmelidir. Bu durumda doğrusal bir grafik birinci dereceye işaret eder. Derişimin tersinin zamana karşı doğrusal grafiği ise ikinci derece tepkime kinetiğini işaret eder.

- b. Yarılanma süresi yöntemi ile tepkime derecesinin belirlenmesi. Eğer yarılanma süresi başlangıç derişiminden bağımsız ise tepkime birinci derecedendir, eğer yarılanma süresi başlangıç derişimi ile ters orantılı ise tepkime ikinci derecedendir ve üçüncü derece tepkime kinetiğinde ise, yarılanma süresi başlangıç derişiminin karesi ile ters orantılıdır.
- c. Farklı başlangıç derişimleri kullanarak reaksiyonların başlangıç hızının izlenmesi.

Yukarıda anlatılan yöntemler çok basamaklı tepkimelerin derecelerinin belirlenmesinde uygun olmayabilir.

1.9.3. Aktifleşme Enerjilerinin Belirlenmesi

$k=A.e^{-E_a/RT}$ Arrhenius denkleminin doğal logaritması alınır ve $\ln k-1/T$ grafiği çizilirse elde edilen doğrunun eğimi $-E_a/R$ 'yi verecektir.

1.10. Kinetik Yöntemler

Kimyasal tepkime hızlarının direkt ya da dolaylı olarak ölçümlerine dayanan yöntemlere kinetik yöntemler ya da tepkime hızı yöntemleri denir.

Kinetik analiz yöntemleri

1. Saflığı yüksek örneklerde ve çevresel örneklerde nanogram ya da daha düşük derişimlerde bulunan analitlerin belirlenme doğan ihtiyacın artması,
2. Tepkime mekanizmaları hakkında bilgi birikiminin artması,
3. Özellikle cihazların bilgisayarla kontrol edilebilir hale gelmesi ve otomasyon ile önemli oranda gelişmiştir.

Kinetik yöntemler değişik kriterlere göre farklı şekillerde sınıflandırılabilirler. Sınıflandırma yöntemlerinden biri katalitik ve katalitik olmayan metotlar şeklinde iken bir diğeri ise tekli ve çoklu bileşenlerin belirlendiği yöntemler olarak ayrılır. Çizelge 1.2'de katalitik ve katalitik olmayan yöntemlerin sınıflandırılması verilmiştir [15]. Bunlardan katalitik yöntemler tezin kapsamı içerisinde olduğu daha için ayrıntılı olarak diğeri için sınıflandırma ile getirilecektir.

Doğrudan hesaplama ve grafik yöntemi olarak farklı bir sınıflandırma yöntemi daha vardır (şekil 1.5).

1.10.1. Katalitik Yöntemler

Yüksek seçicilik ve duyarlığından dolayı katalitik yöntemler katalitik olmayan yöntemlere göre daha sık kullanılırlar

Metaller, metal olmayan türler ve bazı organik türler yavaş yürüyen tepkimeleri hızlandırır. Eğer tepkime hızındaki artış katalizör miktarı ile doğru orantılı ise bu tepkime katalizörün nicel tayini için katalitik bir yöntem olarak kullanılabilir. Bu tip yöntemler, katalizörler tepkime boyunca döngüsel olarak tepkimeye yer alıp tükenmediklerinden oldukça duyarlıdır.

Çizelge 1.2. Kinetik analiz yöntemlerinin sınıflandırılması

Katalitik kinetik yöntemler

Nonenzimatik (homojen sistemler) yöntemler

Enzimatik (immobilize enzimlerin olduğu heterojen sistemler ve homojen sistemler) yöntemler

Elektrokimyasal (heterojen sistemler) yöntemler

Katalitik olmayan kinetik yöntemler

Tekli türlerin belirlendiği yöntemler

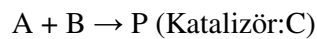
Çoklu bileşenlerin belirlendiği yöntemler

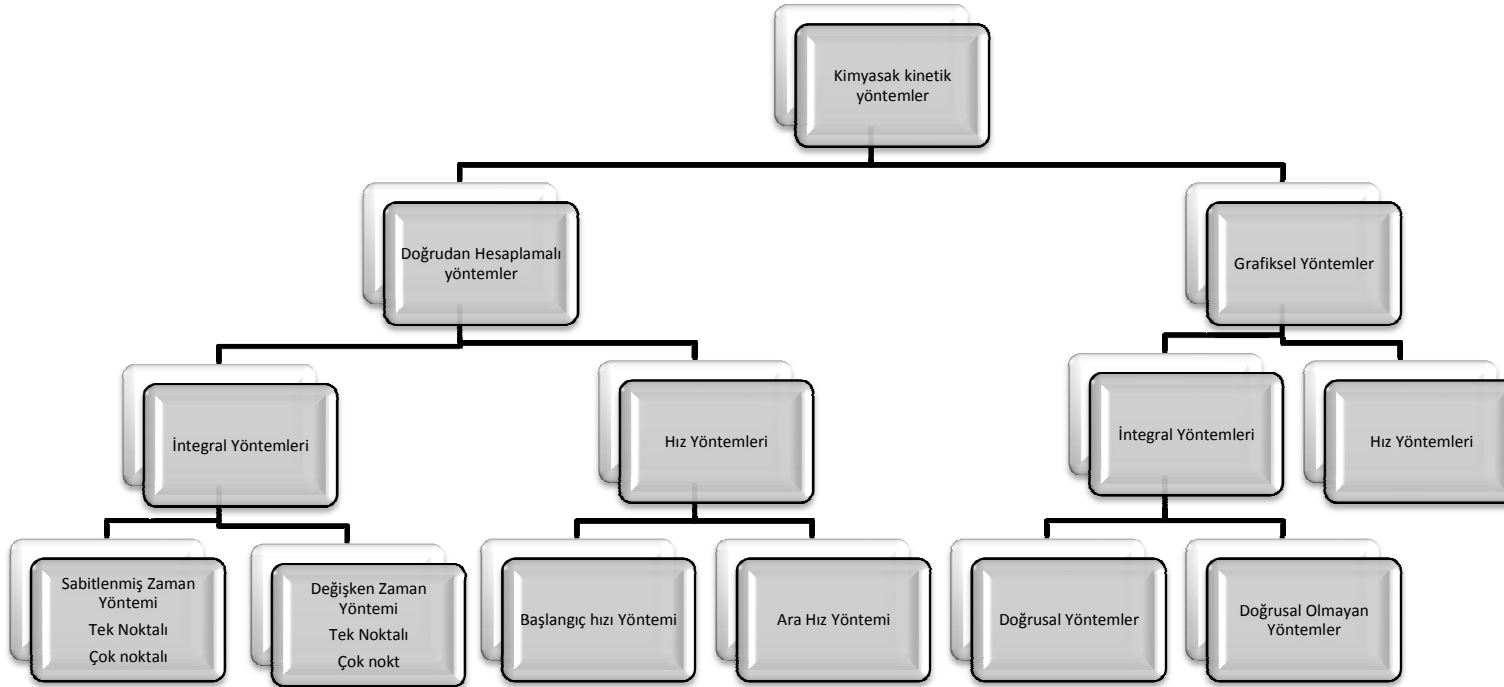
Katalizörler bir tepkimenin denge durumunu değiştirmeden tepkimenin aktivasyon enerjisini düşüren maddeler olarak tanımlanır. Analiz edilecek türün katalizör olarak kullanıldığı tepkimeler indikatör tepkime olarak adlandırılır. Aynı zamanda indikatör tepkimeler tepkime hızının anlık olarak deneysel yöntemle belirlenebildiği tepkimelerdir. Literatürde 50 element ve yüksek sayıda organik türün belirlenebildiği 400'den fazla indikatör tepkime tanımlanmıştır. Katalitik tepkimenin analitik amaçlı kullanılabilmesi için boş indikatör tepkimenin katalizörlü tepkimeye göre çok yavaş gerçekleşmesi gerekir.

Bir tepkimenin indikatör olarak kullanılabilmesi için şu şartları sağlaması gereklidir:

1. Tepkime hızı belirli sınırlar içerisinde olmalıdır, çok hızlı ve çok yavaş tepkimeler analitik amaçlı kullanabilmek için güvenilir değildir.
2. İndikatör maddenin derişimi basit ve hızlı bir yöntemle ölçülebilmelidir.
3. İndikatör maddenin derişimi tepkime sırasında çok keskin değişmemelidir. Bu nedenle genel bir kural olarak, katalizör hariç, diğer reaktifler aşırı miktarlarda kullanılırlar [13]

1.10.2. Kinetik Eşitlikler ve Tepkime Mekanizmaları





Şekil 3.5. Kimyasal kinetik yöntemlerin sınıflandırılması

B'nin A'ya göre aşırı miktarda olduğu, C'nin katalizör olduğu bir tepkime için

$$\text{hız} = v = -\frac{d[A]}{dt} = k[A][C]_0 + k_1[A] \quad (2)$$

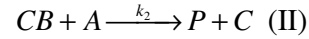
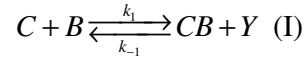
ya da

$$v = \frac{d[P]}{dt} = (k[A]_0 - [P])[C]_0 + k_1([A]_0 - [P]) \quad (3)$$

reaktiflerin ya da ürünlerin izlenmesine göre $[A]_0$, A'nın başlangıç derişimi ya da $[P]$ oluşan ürün, k ve k_1 katalizörlü ve katalizörsüz hız sabitleridir. Katalizörün derişimi tepkime süresince sabit kaldığına göre tepkime birinci derecedendir.

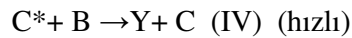
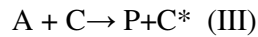
$A + B \rightarrow P + Y$ indikatör tepkimesi için C katalizörünün bir reaktifle ya (örneğin B ile) kompleks yapılı ara ürünün oluşturması ile ya da ürünün ve katalizörün aktifleşmiş formunu oluşturması ile tepkime hızlanır.

Birinci yolda, katalizör-reaktif kompleksi (CB) diğer reaktifle tepkime ürünlerinden birini ve katalizörü tekrar oluşturacak şekilde tepkime verir.



Burada hızı belirleyen basamağın I ve II olmasına göre iki durum düşünülebilir. Tepkimenin toplam hızı k_1 , k_{-1} ve k_2 'nin bağıl değerlerine bağlıdır. Kural olarak II. tepkime HBB ise yani kompleks oluşum basamağı kompleksin reaktif A ile tepkimesinden çok daha hızlı oluşuyorsa ($k_2 \ll k_{-1}$) tepkime ön dengededir (pre-equilibrium) denir. Bununla birlikte bazı durumlarda (özellikle enzimatik tepkimelerde) I. basamak hızı belirleyen basamaktır, bu durumda CB derişimi tepkime ortamında daima sabit ve az miktardadır (durağan hal). Katalizör ve substrat arasında şelat ve kompleks oluşum tepkimeleri anlatılan katalitik döngüde oldukça baskındır ve katalitik tepkimelerin temelini oluşturur.

Bunun dışında katalizörün indikatör tepkimenin reaktiflerinden biriyle etkileşip aktive olmuş bir hal (C^*) olarak tepkimede diğer türle tekrar C'yi oluşturacak şekilde hızla tepkimeye girmesi yolu vardır.



Bu tepkimede III hız belirleyen basamaktır. Bir çok katalitik yöntem bu tipte mekanizmaya sahiptir; C* formunun oluşması katalizörün yükseltgenme basamağının değişimini içerir. Bu mekanizmanın gerçekleşmesi için sistem iki gereksinimi karşılamalıdır:

1. Katalitik sistemin yükseltgenme potansiyeli P/A çiftinin potansiyelinden daha pozitif ve B/Y çiftinin potansiyelinden daha negatif olmalıdır (yani $E_{B/Y} > E_c > E_{P/A}$).
2. A ve B'nin direkt etkileşimi termodinamik olarak mümkün olsa da kinetik engelli olmalıdır. Ayrıca, katalizör ile B arasındaki tepkime çok hızlı olmalıdır.

Art arda gerçekleşen iki mekanizma toplam indikatör tepkimeyi oluşturur. Bu mekanizmalar yanıltıcı bir şekilde basit görünseler de aslında her bir adımın bir çok alt basamaktan oluştuğu karmaşık tepkimelerdir.

1.10.3. Belirleme Yöntemleri

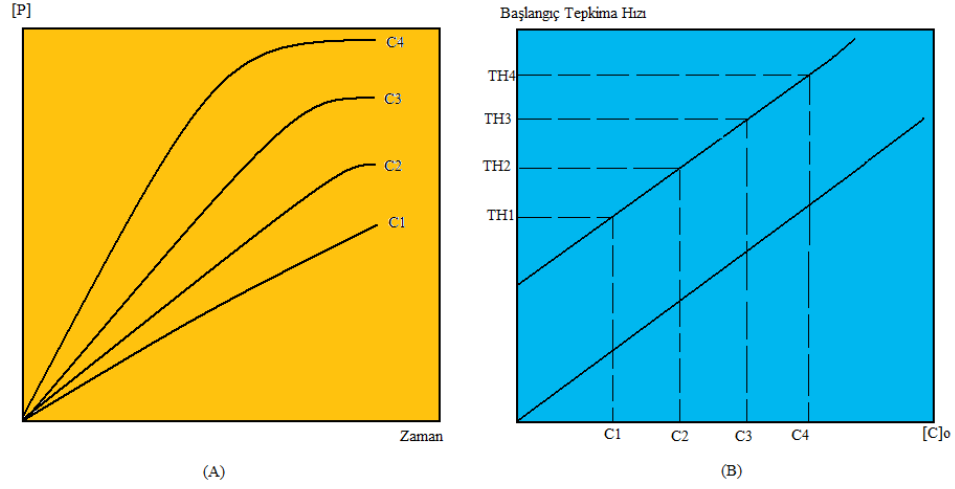
Kinetik grafikler reaktifin ya da ürünün izlenmesine göre zamanla artan ya da azalan tiptedir.

1.10.3.1. Başlangıç Hızı Yöntemi

$A + B \rightleftharpoons P + Y$ tepkimesi için başlangıç hız yöntemi [P]'nin [A]o'ya göre ihmal edilebilir boyutta olduğunu varsayar, buna göre:

$$v_0 = \frac{d[P]}{dt} = \tan \alpha = k[C]_0 + k_1 \quad (4) \quad \text{Ölçülen değer [P]'nin zamanın fonksiyonu}$$

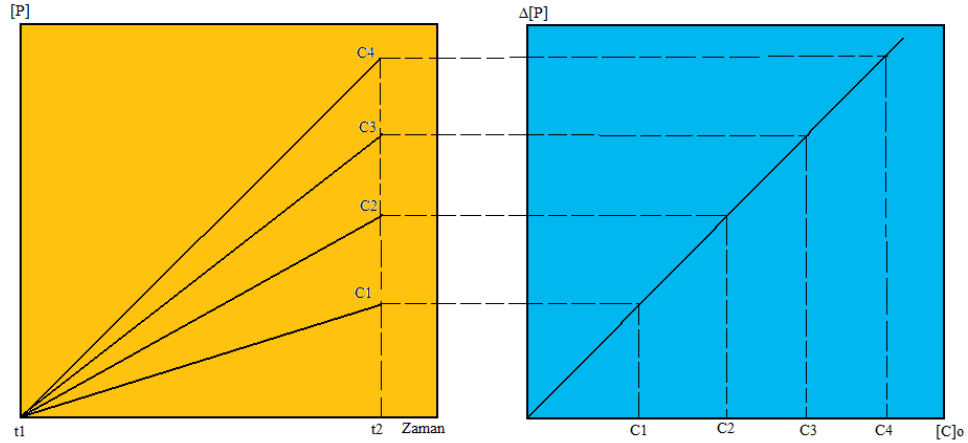
olarak doğrusal olması bu yöntemin temel ilkesidir (şekil 1.6.A). Farklı katalizör derişimleri için derişim-hız grafikleri (şekil 1.6.B), katalizörsüz tepkimenin ihmal edilebilir olmasına bağlı olarak orijinden geçen ya da Y eksenini başka bir noktadan kesen bir doğrudur.



Şekil 1.6. Başlangıç hızı yöntemi, (A) Zamana karşı derişim (B) Başlangıç derişimine karşı başlangıç hızı grafiği

1.10.3.2. Differansiyel Sabit Zaman Yöntemi

Bu yöntem tepkimenin başlamasından itibaren daha önceden belirlenen bir süre içerisinde reaktif ya da ürünlerin derişimlerinin izlenmesi şeklindedir.

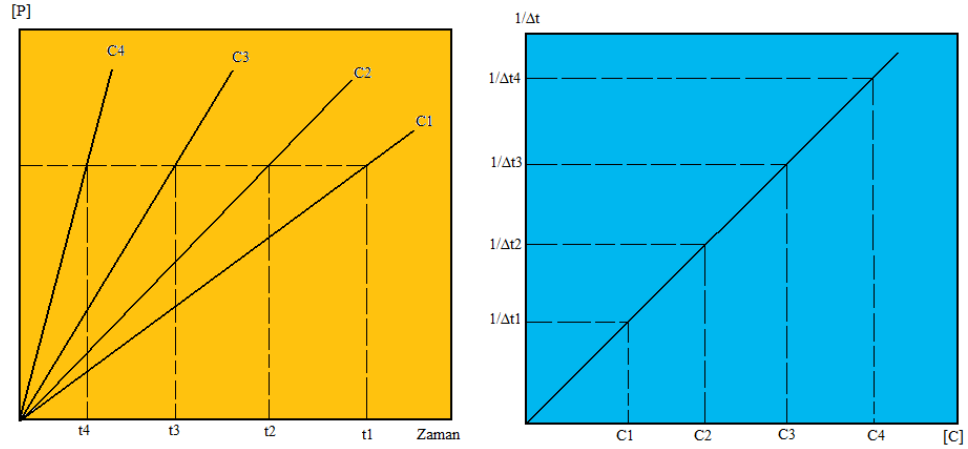


Şekil 1.7. Sabitlenmiş zaman yöntemi (A) Zamana karşı derişim (B) Farklı başlangıç derişimlerinde C'ye karşı sabit zamanda P'nin değışimi

$$\Delta P = k'[C]_o \cdot \Delta t + k'' \Delta t \quad (5)$$

Bu durumda Δt sabit olduğundan $[C]_o$ 'ın fonksiyonu olarak $\Delta[P]$ grafiğinin eğimi $k' \Delta t$ 'yi veren bir doğru olacağı açıktır (şekil 1.7).

1.10.3.3. Differansiyel Değişken Zaman Yöntemi



Şekil 1.8. Değişken zaman yöntemi (A) Zamana karşı derişim (B) Farklı başlangıç derişimlerindeki C'nin istenilen son derişime ulaşması için geçen zamanın tersi

'Sabitlemiş derişim' yöntemi olarak bilinen bu yöntemde tepkime ortamında önceden belirlenmiş bir değişimin gerçekleşmesi için geçen zaman ölçülür. Bu yöntemde yukarıdaki (5) denkleminin farklı bir biçimi

$$\frac{1}{\Delta t} = \frac{k'[C]_0 + k'1}{\Delta[P]} \quad (6)$$

kullanılır.

$\Delta[P]$ - $1/\Delta t$ grafiği eğimi $k'/\Delta[P]$ ve kesimi $k'\Delta[P]$ olan bir doğrudur (şekil 1.8).

1.10.4. Katalitik Modifiye Yöntemler

Katalitik yöntemlerin temel iki yaklaşımı şunlardır: 1. Katalitik etkinin doğrudan kullanılması (katalizörün belirlenmesi) 2. Modifiye katalitik yöntemlerin kullanılması (aktivatör ve inhibitör gibi modifiyerlerin belirlenmesi için tasarlanan katalitik yöntemlerin kullanılması) [15].

Katalitik yöntemler düşük belirleme sınırlarına sahip olmalarından dolayı ve bir çok durumda iyi seçicilikleri olduğundan dolayı eser analizde geniş kullanım alanına sahiptirler. Bununla birlikte katalitik yöntemlerin belirleme sınırı gibi kimi özelliklerinin iyileştirilmesi için çeşitli reaktifler kullanılabilir. Aktivatörler indikatör tepkimeyi katalizlemeseler de

katalitik tepkimenin hızını çok az miktarları bile hızlandırmaktadır. Bu etkinin bir çok açıklaması vardır. En iyi açıklama; aktivatörler katalizör-reaktif etkileşimini hızlandırmaktadır ve katalizörün tepkime ortamında tekrar oluşumunu hızlandırırlar.

Öte yandan bazı maddeler katalizörlerle bir çeşit kompleks oluşturarak katalitik etkiyi azaltırlar ya da katalizörü tamamen etkisiz hale getirirler.

Katalitik tepkimenin duyarlılığını ve/veya seçiciliğini artırmanın bir yolu da tepkimeyi misel ortamda yürütmektir.

Metal iyonu ile katalizlenmiş tepkimelerin hızı hidroksillenmiş, poliaminokarboksilik ve kromojenik ligantların varlığında artmaktadır; bununla birlikte kompleks bileşikler özellikle inhibitör olarak kullanılırken diğer ligantlar ligandın davranışına göre inhibitör ya da aktivatör olarak görev alırlar. İnorganik anyonlar genellikle bu tarz tepkimeler için inhibitör görevi görürken, metal katalizli tepkimeleri aktive ederler.

Aktivatör ve inhibitörler, katalizör belirlenmesinde elde edilen belirleme sınırı kadar yüksek belirleme sınırlarına sahip olmasalar da, tatmin edici belirleme sınırları (10^{-6} - 10^{-5} mol/L) ve duyarlıkla analiz edilebilirler [15].

1.10.5. Tepkime Türleri

Homojen tepkimeler iki sınıfa ayrılabilirler: 1. Sıradan (olağan) katalitik tepkimeler 2. Landolt tepkimeleri

1.10.5.1. Olağan Katalitik Tepkimeler

Bu grup tepkimeler redoks, kemilüminesans, bozunma ve kompleks oluşumu tepkimeleri olarak dört ana gruba ayrılabilirler.

1.10.5.1.1. Redoks Tepkimeleri

Bu tip tepkimeler en yaygın indikatör tepkimelerdir ve hidrojen peroksit, oksijen, NO_3^- , BrO_3^- , ClO_3^- , IO_3^- , IO_4^- , $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ gibi yükseltgen ya da kalay (II), arsenik (III), I^- , $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ (inorganik indirgenler) ile askorbik asit, hidrazin, hidroksilamin, aminler, fenoller ve azo boyaları (organik indirgenler) gibi indirgen reaktifler kullanılır. S- ve p- orbitallerinden elektron geçişi genellikle yavaştır ve indikatör tepkime için uygundur. Katalizörler genellikle boş d orbitallerine sahip metal iyonlarıdır ve indikatör tepkimede yer alan diğer reaktiflerden biri ile koordinasyon bileşiği oluştururlar. Katalizörler özellikle

aşağıdaki geçiş metallere 1. Metal (IV) (zirkonyum ve toryum) 2. Metal (V) (niyobiyum, tantal, vanadyum) 3. Metal (VI) (molibden, tungsten) 4. Metal (II) ve (III) (Fe^{3+} , Mn^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+}) 5. Platin ve benzer metaller (platin, osmiyum, kurşun, rutenyum, rodyum, iridyum, gümüş)

1.10.5.1.2. Kemilüminesans Tepkimeleri

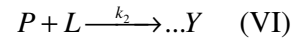
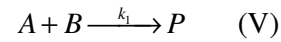
Bu tip tepkimeler genellikle redoks tepkimeleridir. Bu tip tepkimelerde katalizör açığa çıkan ışın enerjisini değiştirmektedir.

1.10.5.1.3. Bozunma ve Kompleksleşme Tepkimeleri

Parçalanma, hidroliz, ligant değişimi ya da kompleks oluşumu tepkimeleri ile geliştirilen kinetik katalitik yöntemler geçiş metalleri dışındaki toprak alkali metaller gibi türleri, amonyak ve diğer türlerin belirlenmesinde oldukça geniş bir alan tutmaktadır.

1.10.5.2. Landolth Tepkimeleri

Bazı katalitik tepkimelerde, indüksiyon periyodu denilen ve son reaktifin eklenmesi ile tepkime ürünlerinin görülmesi arasında, tepkimenin ilerlemiyormuş gibi görüldüğü bir süre vardır. Bu olgu ilk kez, Landolth tarafından asidik ortamda sülfid ile iyodat arasındaki tepkimede fark edilmiştir. Landolth etkisi denilen bu etki çeşitli yükseltgenme basamağına sahip halojenlerin redoks tepkimelerinde görülür [15].



Yavaş bir tepkime (V) hızlı bir tepkimenin (VI) başlatıcısı olan P türünü oluşturursun. $k_2 > k_1$ ise P ürünü, L (Landolth reaktifi)'nin ikinci tepkimede kaybolmasından sonra izlenebilir. Eğer (V) tepkimesi bir katalizör ile hızlandırılırsa, P ürünün izlenmesi için geçen indüksiyon zamanı (t_i) katalizörün derişiminin bir ölçüsüdür ve aşağıdaki denklemler ile ifade edilebilir:

$$[C]_0 = \frac{k_i}{t_i} \quad (7)$$

$$[C]_0 = \frac{k_i}{t_i^2} \quad (8)$$

Bazı yavaş tepkimeler Landolth reaktifi olarak bazı geciktirici reaktiflerin kullanılması ile Landolth tepkimesi haline getirilebilir.

Bu tip tepkimeler basitliği ve yüksek duyarlılığı nedeni ile analitik amaçlı oldukça sık kullanılırlar [15].

1.10.6. İndikatör Tepkimeler İçin Karıştırma Yöntemleri

Kinetik yöntemlerin güvenilirliğinin artırılması için reaktif(ler) karıştırma öncesinde mutlaka önceden belirlenmiş sabit bir sıcaklığa getirilmelidir. Reaktiflerin karıştırılması elle ya da otomatik sistemlerle yapılabilir. Yavaş tepkimelerde elle karıştırmanın önemli bir hataya neden olmadığı bununla birlikte hızlı tepkimeler için otomatik karıştırma sistemlerinin kullanılmasının daha uygun olduğu söylenebilir.

Elle karıştırma yönteminde sürekli karıştırılarak reaktifler eklenir ve en son eklenen reaktif ile tepkimenin başladığı kabul edilir. Bu işlemler spektrofotometrik, spektroflorimetrik hücrelerde, elektrot hücresinde ya da termometrik bir hücrede yapılabilir. Ya da bir balon jodede reaktiflerin karıştırılıp hacimin tamamlanmasından sonra çözeltinin bir kısmı hücreye aktararak ölçümler yapılır. Daha donanımlı cihazlarla reaktiflerin karıştırılması ve tepkimenin izlenmesi otomatik olarak yapılabilir. Bu yöntemin en önemli avantajı elle karıştırma yöntemine göre tekrarlanırlığın yüksek olmasıdır.

1.10.7. Belirleme Sınırı ve Seçicilik

Tüm analitik yöntemlerde düşük belirleme sınırı ve yüksek seçicilik istenilen özelliklerdir.

$\Delta P = k'[C]_0 \Delta t + k' \Delta t$ eşitliğinde katalizörsüz tepkimenin hiç gerçekleşmediği ($k'=0$) ve $[A]$, $[B]=1 \text{ mol/L}$ olduğu düşünülürse denklem şu şekilde ifade edilir:

$$\Delta P = k'[C]_0 \Delta t \quad (9)$$

$$[C]_0 = \frac{\Delta P}{k' \Delta t} \quad (10)$$

$$\text{Fotometrik belirlemeler için } \Delta \text{absorbans} = \epsilon_{\lambda} b k \Delta [P] \quad (11)$$

$$[C]_{0, \min} = \Delta \text{absorbans} = \epsilon_{\lambda} b k \Delta t \quad (12)$$

Bu denklemde $\epsilon_{\lambda}=10^5 \text{ l}/(\text{mol}\cdot\text{cm})$, $b=5 \text{ cm}$, $\Delta t=1 \text{ dakika}$, $k'=10^6 (\text{cm}^{-1})$ $\Delta A=0,05$ olduğunda (bu değerler ortalama karşılaştırılabilir durumlar olarak seçilmiştir) belirlenebilen en küçük katalizör derişimi 10^{-13} mol/L olarak hesaplanır. Bununla birlikte gerçek belirleme sınırları teorik olarak hesaplanan bu değerlerden farklıdır. Bunun en önemli nedeni katalizörsüz tepkimelerin ihmal edilemeyecek hızlarda gerçekleşmeleridir. Gerçekte elde edilen en küçük belirleme sınırları 10^{-9} - 10^{-7} ve aktivatör kullanıldığı durumlarda ise 10^{-10} mol/L mertebesindedir.

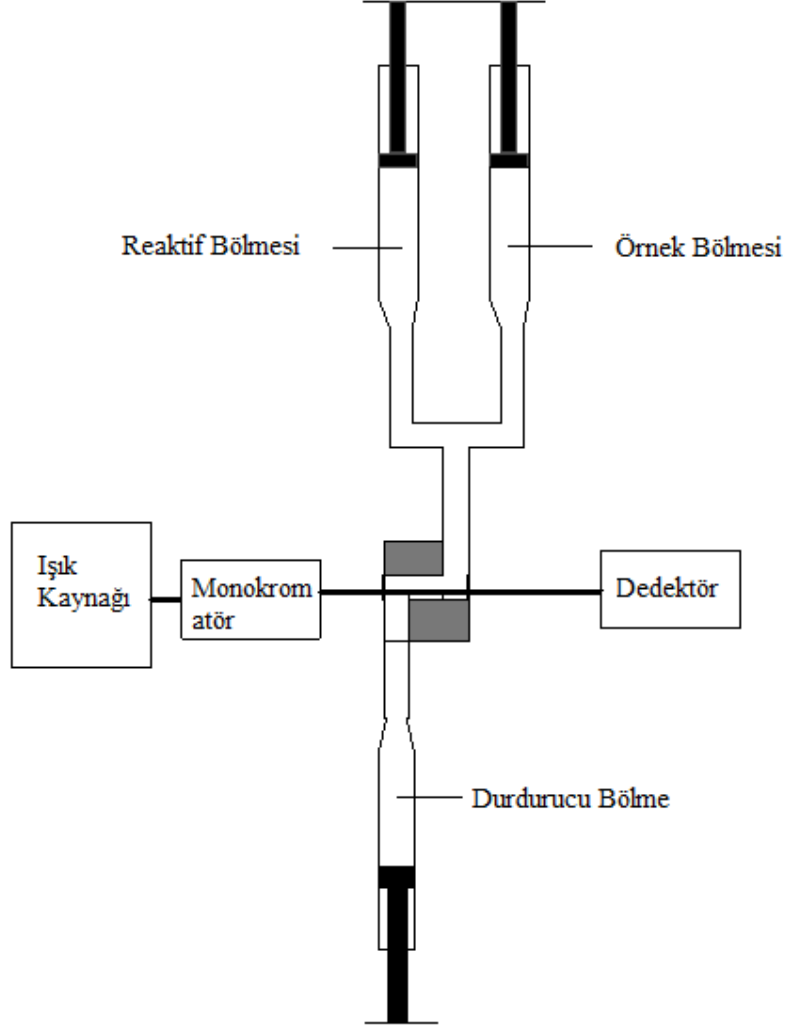
Katalitik tepkimeler belirleme sınırları açısından oldukça güçlü yöntem olmalarına karşın seçicilikleri düşüktür. Kimyasal olarak benzer özellik gösteren türler benzer katalitik etki göstermektedirler. Genellikle indikatör tepkimenin şartlarında değişiklik yapmak seçiciliği artırabilir. Ortam pH'sinin değiştirilmesi, derişimlerin ve sıcaklığın değiştirilmesi, uygun aktivatör-inhibitörlerin kullanılması, uygun kompleksleştiricilerin eklenmesi, maskeleye gibi tekniklerin kullanılması seçiciliği artırabilmektedir. Eğer bu teknikler işe yaramazsa bir ön ayırma adımı genellikle seçiciliğin artırılması için oldukça etkilidir.

1.11. Kinetik Yöntemlerde Kullanılan Yeni Enstrümantal Teknikler

Tepkime hızının bağıl olarak yavaş olduğu tepkimelerde sinyal ölçümü esnasında derişimde ani bir değişikliğin olmasından endişe edilmez. Bununla birlikte çok hızlı tepkimeler de sinyal ölçüm esnasında derişimdeki değişiklik ihmal edilirse önemli hatalar oluşur. Bu problemin çözümü; tepkime şartlarının uygun bir şekilde değiştirilmesi ile tepkimenin durdurulması ya da yavaşlatılmasıdır. Örneğin enzimatik tepkime hızları, pH'den çok fazla etkilenirler. Kuvvetli asit ya da bazın eklenmesi enzimatik tepkime ortamının pH'sinin ani bir şekilde değişmesine ve tepkimenin aniden sonlanmasına neden olur. Tepkime durdurulduktan sonra istenilen türün derişimi uygun bir yöntemle belirlenir. Diğer bir yöntem ise tepkimenin belirli bir noktaya gelmesiyle renk değiştiren indikatör malzemelerin kullanılmasıdır. Bu teknik değişken zaman yönteminin de (renk değiştirme zamanının ölçülmesi ile) sıklıkla kullanılır.

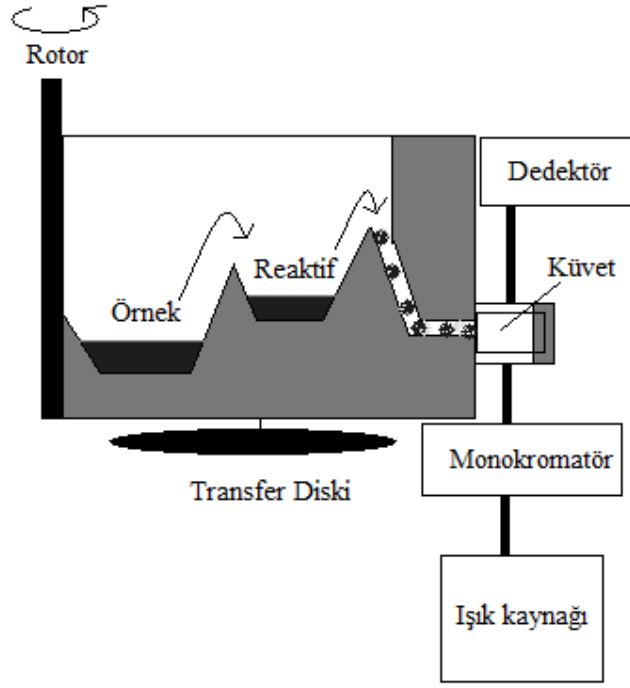
Kinetik analiz yöntemlerinde karşılaşılan iki problem şu şekildedir; (1) örnek ve reaktiflerin hızlı ve tekrarlanır bir şekilde kontrollü karıştırılabilmesi, (2) verilerin ve sinyal analizinin kontrollü yapılabilmesi. Çoğu kinetik yöntemde sözde sıfırıncı ya da birinci dereceden tepkime kinetiğinin geçerli olduğu, tepkimenin başlamasının erken zamanlarında ölçümler alınır. Tepkime hızına bağlı olarak ölçümler, genellikle milisaniye ya da saniyeler süresinde alınır. Bu hem bir avantaj hem de dezavantajdır. Dezavantajı böyle bir ölçüm için örnek ve reaktiflerin tepkime ortamına transferleri ve karıştırılmaları otomatik sistemlerle yapılmalıdır. Böyle bir işlem için daha donanımlı cihazlara ihtiyaç vardır ve bu da analiz maliyetini artırır. Bununla birlikte hızlı, otomatik analizörler ile bazı durumlarda saatte 3000 örnekleme yapılması mümkündür.

Kinetik analizin otomasyonu için çeşitli sistemler dizayn edilmiştir. Akış durdurmalı yöntemler çok hızlı tepkimelerle yapılan kinetik analizler için uygundur. Akış durdurma tekniğinde (Şekil 1.9) reaktifler ayrı bölmeler de bulunurlar. Şırıngaların ileri itilmesi ile reaktifler karıştırma bölgesinde ölçüm hücresine gitmeden karışırlar ve daha sonra uygun yöntemle (genellikle spektrofotometrik) tepkime izlenir. Durdurma şırıngasının geri basıncı ile reaktiflerin karıştırılması ve hücreye gönderilmesi durdurulur. Akış durdurma tekniğinde reaktiflerin karıştırılması ve kinetik ölçümün yapılması ortalama 0.5 ms içerisinde yapılabilir. Akış durdurma tekniklerinde şırıngaların oto örnekleyici sistemlere bağlanması ile ardı ardına çok sayıda örneğin ölçümünün kısa sürede alınması mümkündür. Bu sayede kinetik yöntemler rutin analiz için çok sayıda örneğin kısa zamanda yapılmasını mümkün kılar.



Şekil 1.9. Akış durdurma tekniği

Kinetik ölçümlerin otomasyonunda başka bir yöntem santrifüj bağlantılı analizörlerdir (şekil 1.10). Bu yöntemde santrifüj rotoruna bağlanan dairesel disk üzerinde örnek ve reaktiflerin birbirinden ayrı bulunduğu bir bölme bulunur. Santrifüj dönünce örnek ve reaktifler küvete itilirler. Çözeltilerin karışmaları ve optik ölçümler bu küvette gerçekleşir. Santrifüj sistemli analizörler çok sayıda örneğin aynı anda okunmasını sağlar. Örneğin 30 küvetli, 600 rpm'de dönen bir sistemde her dönmede örnek başına 10 veri alınabilir.



Şekil 1.10. Santrifüj sistemli analizörler

Bu sayede kinetik yöntemler rutin analiz için çok sayıda örneğin kısa zamanda yapılmasını mümkün kılar.

Karıştırmanın elle yapıldığı sistemlerde bir saatte alınan veri sayısı ve analiz edilen örnek sayısı çok sınırlıdır. Ölçüm süresindeki bu sıkıntının yanında bu tarz karışımlarda dedektör sinyalinin gürültüsü ve elle çizilen kinetik grafikler doğruluk anlamında otomatik sistemlere göre sınırlıdır. Otomatik kinetik analizör sistemlerinin gelişmesine paralel olarak veri işlenmesi için online integral alabilen, sinyali düzgünleştiren (smoothing) bilgisayar yazılımları da gelişmiştir.

1.12. Kimyasal Kinetik Yöntemlerin Analitik Açıdan Değerlendirilmesi

Kinetik analiz yöntemlerinin avantajları ve dezavantajları kısaca aşağıda incelenmiştir.

Belirleme Sınırı

Kimyasal kinetik yöntemlerin belirleme sınırları düşük derişim düzeyleri ile ultra eser düzey arasındadır ve temel olarak iki faktör bu yöntemlerin belirleme sınırlarını belirler: tepkime hızı ve hız izlenmesi için kullanılan enstrümantal

yöntem. Sinyal doğrudan tepkime hızı ile orantılı olduğundan, hızlı tepkimeler genellikle düşük belirleme sınırlı tepkimelerin geliştirilmesinde kullanılır. Diğer tüm değişkenlerin sabit olduğu durumlarda, katalitik tepkimelerin belirleme sınırları genellikle katalitik olmayanlardan daha düşüktür, bu nedenle eser düzeyde tayinler için ilk olarak kimyasal kinetik yöntemleri kullanılmıştır (19. yüzyılın son yarısında). Üstelik katalitik tepkimelerin kullanılması ile ultra eser derişimlerin analizi de mümkündür. Yavaş tepkimeler organik bileşiklerin kinetik tayini için kullanılır ve bağıl olarak yüksek belirleme sınırlarına sahiptir. İnorganik bileşiklerin kinetik analizi için ise metal ligand kompleksleşmesinin gerçekleştiği hızlı ya da yavaş tepkimeler kullanılır ve belirleme limitleri eser ve minör seviyelerdedir.

Belirleme sınırını belirleyen ikincil faktör tepkime hızının izlediği enstrümantal yöntemlerdir. Birçok tepkime spektrofotometrik ve elektroanalitik yöntemlerle izlenebilir.

Doğruluk

Kimyasal kinetik yöntemleri denge yöntemlerine göre daha fazla hata potansiyeline sahiptirler, çünkü ortamın pH'sı, sıcaklığı gibi kontrol altında tutulması zor parametrelerden fazlaca etkilenirler.

Kesinlik

Kimyasal kinetik yöntemlerin kesinliği tepkimenin izlenmesi için kullanılan enstrümantal yöntemin sinyal/gürültü oranı ile sınırlıdır. İntegral yöntemlerin kesinliği biraz daha zayıftır. Bunun en önemli nedeni gürültülü sinyallerden elde edilen gürültülü grafiklerin eğiminin belirlenmesindeki zorluktur. Bu durumda kesinliği iyileştirmek için veri analizinde sinyalin ortalamasını alan ve düzelten (averaging and smooting) paket programlar kullanılabilir.

Duyarlılık

Tek noktalı sabitlenmiş zaman integral yöntemlerinin duyarlılığı, izlenen reaktifin derişiminin yüksek olduğu koşulların seçilmesi ile iyileştirilir. Ölçümler izlenen reaktif derişiminin hızla azalmaya başlamasından önce yapılması iyi olur. Diğer taraftan, tepkime ürünlerinin izlendiği durumlarda ise ölçümlerin daha uzun süreler yapılması tavsiye edilir. İki noktalı sabitlenmiş zaman integral yöntemleri için ise duyarlılık ölçümlerin yapıldığı t_1 ve t_2

sürelerinin arasının uzun tutulması ile iyileşir. Ayrıca hız yöntemleri için, başlangıç hızı yönteminin kullanılması duyarlılığın iyileşmesini sağlar.

Seçicilik

Genellikle birbirine benzer kimyasal türler benzer özellikler gösterdiklerinden analizlerin de girişimine neden olurlar. Bu problemin üstesinden gelmek için genellikle analiz öncesi ön ayırma işlemleri gerekebilir. Kinetik katalitik yöntemlerin avantajlı noktalarından biri tepkime ortamının koşullarını girişim yapan türün tepkime hızını en az etkileyecek şekilde ayarlanabilmesidir.

Süre, Maliyet, Donanım

Enstrümantal cihazların kullanılması kinetik yöntemler bir saatte birkaç yüz ile birkaç bin veri alınabilecek şekilde iyileşmiştir. Bununla birlikte böyle donanımlı bir enstrümanın kurulum maliyeti daha az donanımlı cihazlara göre pahalıdır. Manuel (otomatik olmayan) enstrümanlar ise rutin laboratuvar da bulunan cihazlardır fakat veri alma sayısı otomatik cihazlara göre daha azdır. Bununla birlikte kullanılan reaktif miktarları otomatik enstrümanlar da çok daha azdır [16].

1.13. Selenyumun Önemi

Selenyum yer kabuğunda 0,05-0,09 µg/g dolaylarında bulunan eser elementlerdendir, bununla birlikte yerel olarak bazı bölgelerde zenginleşmiştir [33-34].

Selenyum birçok endüstriyel uygulamada kullanılmaktadır: yarı iletken malzemelerde, fotoelektrik hücrelerde, pigment, metalurjik ve eczacılık alanında.

İnorganik selenyum türlerinin mikrop aktivitelerden sonra çeşitli uçucu organometalik türlerine dönüşmesi ve bu türlerin toksik etkisinden dolayı çevresel problemler yaratmaktadır [35-39].

Selenyum, toksik bir element olmasına rağmen temel bir mineraldir fakat sadece az bir miktarda gereksinim duyulur. Selenyum, önemli antioksidan enzimler olan selenoproteinleri yapmak için proteinlerle bağlanır. Selenoproteinlerin antioksidan özellikleri serbest radikaller tarafından verilen hücresel zararı önlemeye yardımcı olur. Serbest radikaller oksijen metabolizmasının doğal yan ürünleri olup, kanser ve kalp rahatsızlıkları gibi kronik hastalıkların ilerlemesine katkıda bulunabilirler. Diğer selenoproteinler tiroid fonksiyonunun düzenlenmesine yardımcı olurlar ve bağışıklık sistemi içinde rol oynarlar [34-49, 55, 57].

Bitkisel besinler, dünya genelinde birçok ülkede selenyumun başlıca kaynaklarıdır. Gıda içerisindeki selenyum miktarı, bitkilerin ya da hayvanların yetiştirildiği toprağın selenyum miktarına bağlıdır. Avrupada toprak selenyum bakımından fakirdir. Kuzey Nebraska'nın yüksek düzlüklerinde ve Dakota'da topraklar çok yüksek seviyede selenyuma sahiptir. Çin ve Rusya'nın bazı bölgeleinde topraktaki selenyum seviyesi çok düşüktür. Selenyum eksikliği çoğu kez bu bölgelerde rapor edilir çünkü bu bölgelerdeki birçok besin yöresel olarak yetiştirilir ve tüketilir. Selenyum, aynı zamanda bazı et ve deniz besinlerinde bulunabilir. Tahıl tüketen hayvanlar veya selenyum bakımından zengin topraklarda yetişen bitkilerde yüksek seviyede selenyum vardır [44].

Çizelge 1.3. Biyolojik ve çevresel sistemde bulunan bazı selenyum türleri

Tür	Örnekler
İnorganik türler	Selenit selenat, Se^0 , Se^{2-}
Basit organik ve metillenmiş türleri	$MeSeH$, Me_2Se , Me_2Se_2 , Me_3Se^+ , Me_2SeO_2 , $MeSeO(OH)$, Me_2SeO , $MeSSeMe$, $Se=C(NH_2)_2$
Aminoasitler ve düşük mol kütleli türler	Selenometiyonin, Selenosistein, selenosistin, Se-metilselenosistein, selenosisteik asit, Se- metilselenometionin, selenometionin selenoksit, , selenoniokolin, selenobetain
Diğer türler	Selenoproteinler, selenoenzimler, Se- metal metalotiyoninler (se-Hg, Se-Zn gibi)

Tavsiye edilen selenyum miktarı kişi başına ortalama 55 µg/gün'dür.

1.13.1. Vücuttaki Görevleri

Selenoprotein sentezi sırasında, selenosistein fonksiyonel bir protein oluşturmak için aminoasit serisi içinde çok özel bir yere yerleştirilir. En az 11 selenoprotein karakterize edilmiştir ve başka selenoproteinlerin varlığına dair kanıt vardır.

Glutasyon peroksidazlar 4 tane selenyum içeren glutasyon peroksidazları (GPx) belirlenmiştir.

1. hücresel veya klasik GPx
2. plazma veya ektrahücrel GPx
3. fosfolipit hidroperoksit GPx
4. mide bağırsağı GPx

Her bir GPx farklı bir selenoprotein olmasına rağmen hepsi antioksidan enzimler olup hidrojen peroksit ve yağ hidroperoksitler gibi potansiyel zarar

verici reaktif oksijen türlerini su ve alkol gibi zararsız ürünlere indirgenmelerini glutatyonun oksidasyonu ile bağlayarak sağlarlar.

Tioredoksin reduktaz Tioredoksin reduktaz, tioredoksin ile birlikte vitamin C içeren, birçok antioksidant sisteminin meydana getirilmesinde yer alır. Tioredoksin reduktaz tarafından indirgenmiş haldeki tioredoksinin korunumu hücre büyümesini ve yaşamasını düzenlemede önemlidir.

İodotironin deiyodinaz (Tiroit hormon deiyodinaz) Tiroit bezleri, kan dolaşımı(sirkulasyon) içerisinde çok az miktarda biyolojik aktif tiroit hormonu (triiodotironin veya T3) ve çok fazla miktarda inaktif tiroit hormonu (tiroksin veya T4) bırakırlar. Hücre içerisinde ve kan dolaşımı içinde, biyolojik aktif T3 lerin birçoğu selenyum bağımlı iyodotironin deiodinaz enzimleri tarafından katalizlenmiş bir reaksiyon içinde T4 den bir iyot atomunun uzaklaştırılması ile meydana getirilir. T3, T4 ve diğer tiroit hormonu metabolitleri üzerindeki hareketleri sayesinde, 3 farklı selenyum bağımlı iodyotironin deiodinazlar (tip 1,2 ve 3) tiroit hormonunu hem aktif hemde inaktif edebilirler ve tiroit hormonun düzenine doğru selenyum elementini normal gelişme, büyüme ve metabolizma için temel element yaparlar.

Selenoprotein P Plazmada bulunur ve aynı zamanda damar iç çeper hücreleri ile bağlantı halindedir. Selenoprotein P'nin fonksiyonu tam belirlenememiş olmasına rağmen, peroksinitrat olarak adlandırılan reaktif azotun hasar verdiği endotelial hücrelerinin antioksidan eğilimi için taşıyıcı protein işlevi yürüttüğü öne sürülmüştür.

Selenoprotein W Kaslarda bulunur, fonksiyonu bilinmemesine rağmen kas metabolizmasında rol aldığı düşünülür.

1.13.2. Selenyum Eksikliği

Yetersiz selenyum alınımı düşük glutatyon peroksidaz aktivitesi ile sonuçlanır. İleri düzeyde olduğu zaman bile, tek başına selenyum eksikliği klinik hastalıklarla sonuçlanmaz. Selenyum eksik bireyler ilave psikolojik şiddetlere karşı daha hassasiyet gösterirler. İnsanda selenyum eksikliği en çok toprak selenyum konsantrasyonu düşük olan Çin'de dikkate değerdir. Selenyum

eksikliđinin kalp rahatsızlıđı, hipotiroidizm ve bađıřıklık sisteminin zayıflamasına katkıda bulunduđu dűřünűlmektedir. Selenyum eksikliđi genelde dođrudan hastalıđa sebep olmadığı fakat vűcudu diđer besin, biyokimyasal veya bulařıcı hastalıklara karřı daha duyarlı hale getirdiđi dűřünűlmektedir.

1.13.3.Toksisite

Selenyum, sağlık için gerekli olmasına karşın, yüksek dozda zehirli olabilir. şiddetli ve öldürücü zehirlenmeler gram seviyelerindeki selenyum miktarının sindirimi ile oluşmaktadır. Kronik selenyum zehirlenmesi (selenosis) dűřük dozda selenyumun uzun bir zaman süreci içerisinde alınması ile oluşabilir. Selenosisin en sık rastlanan belirtileri; sađ, tırnak kırılması ve kaybıdır. Diđer belirtiler mide-bağırsak rahatsızlıkları deri kızarıklıklarını, sarımsaksı nefes kokusunu, bitkinlik sinirlilik ve sinir sistemi anormalliklerini içerebilir. Çin'in bir bölgesinde, selenosisin yüksek etkisi ile kanda selenyum derişimi (gűnde yaklaşık 850 mikrogram alımını karşılayan) belirli bir seviyeye ulaştığı zaman artan sıklıkla zehirleyici etkiler ortaya çıkmıştır (yaklaşık olarak gereken dozun, 55 µg/gűn'űn 20 katı).

1.13.4.Dűzenleme

Selenyum emilimi, sindirilen bileřiđin çűzűnűrlűđűne ve gűnlük selenyum sűlfür oranına bađlıdır. Emilim için mevcut selenyum, gıda kaynaklarının cinsine (örneđin deniz besinleri selenyum bakımından zengindir ama bu ürünlerdeki Se türleri çok az emilir.) ve gıda iřleme süreçleri gibi birçok farklı faktöre bađlıdır.

Selenyum, bir kez emildikten sonra glutation peroksidaz enzimi oluşturmak için ve hemoglobin ve myoglobin gibi çeşitli proteinlerle birlikte sűlfür içeren aminoasitlerle (cysteine ve methionin) tepkimeye girer. Selenyumun fazlası idrarda atılır ve selenyum içeren dimetil selenid molekűlü solunum sırasında dışarı çıkarılır.

1.14. Selenyumun Kinetik Belirlenmesine Dair Araştırmalar

Selenyumun belirlenmesine [50-122] dair kinetik yöntemlere yönelik son yıllarda yapılan ve ulaşılabilen araştırmalar bu kesimde özetlenmiştir.

Chand ve ark. tarafından (2008) su örneklerinde eser selenyum türlemesi yapılmıştır. Yapılan çalışmada hidrazin dihidroklorür ile asidik ortamda bromatın bromüre indirgenmesi sağlanmış, açığa çıkan bromürün metil oranjin rengini gidermesi 507 nm'de spektrofotometrik olarak izlenmiştir. Başlangıç hızı yöntemi kullanılarak 0-126,3 ve 0-789,6 µg/L aralığında, sabitlenmiş zaman yöntemi kullanarak ise 0-315,8 ve 0-789,6 µg/L aralıklarında doğrusal kalibrasyonlar elde edilmiştir. Belirleme sınırları başlangıç hızı yöntemi için 1,3; sabitlenmiş zaman yöntemi için ise 14,7 µg/L olarak bulunmuştur [99].

Liu ve ark. Se tayini için (2007) kinetik katı substrat-oda sıcaklığı fosforimetrik yöntem geliştirilmiştir. Geliştirilen yöntem kurt dutu ve yumurtaya uygulanmıştır. Yöntem fenil hidrazinin potasyum klorat ile klorürlenmiş diazo iyonu oluşturması ve diazo iyununun 1,2 dihidroksinaftilen-3,6, disülfonik asit ile kırmızı azo bileşiği oluşturması temeline dayanır. Selenyum bu tepkimede, potasyum kloratın fenil hidrazini yükseltgemesi basamağını katalizlemektedir. Açığa çıkan kırmızı azo bileşiği fosforesans emisyonu yapmaktadır. Fosforesans emisyonu ile selenyum miktarı arasında 0,0040-0,8 µg/L aralığında doğrusal ilişki vardır [100].

Keyvanfard ve ark. yaptıkları çalışmada (2006) katyonik surfaktan varlığında (CTAB) Spands'ın sülfür iyonu ile indirgenmesi üzerine selenyumun (IV) katalitik etkisinden yararlanarak Se(IV) tayini için kinetik spektrofotometrik yöntem geliştirmişlerdir. Yöntemde 2,5-7. dakikalar arasında sabitlenmiş zaman yöntemi kullanılarak 0,5-100 µg/L aralığında doğrusal kalibrasyon elde edilmiştir. Yöntemin belirleme sınırı 0,3 µg/L dir [101].

Huizhi ve ark.nın yaptıkları çalışmada (2006) HNO₃ aktivatörlüğünde, 2',4'-diklorofenilfluorone'ın potasyum bromat ile yükseltgenmesinde Se(IV)'ün katalitik etkisine dayanarak kinetik spektrofotometrik yöntem geliştirilmiştir. Geliştirilen yöntem 0,4-15 µg/L doğrusal aralığa sahiptir ve belirleme sınırı 9,86.10⁻¹⁰ µg/L dir. Örneklerde var olan girişimci türler

geliştirilen reçineden (sulphydryl dextrane gel, SDG) geçirilerek uzaklaştırılmıştır [102].

Zhengjun ve ark. tarafından yapılan çalışmada (2005) deniz suyu örnekleri için akış enjeksiyonlu kinetik spektrofotometrik yöntem geliştirilmiştir. Yöntemin temeli asidik ortamda EDTA, sodyum nitrat ve demir(II) amonyum sülfat hegzahidrat arasındaki tepkimeye selenyum (IV)'ün katalitik etkisine dayanmaktadır. Tepkime 440 nm'de izlenmiştir ve 5. -200 ve 200 -2000 µg/L aralıklarında doğrusal kalibrasyon grafikleri elde edilmiştir. Yöntemin belirleme sınırı 2 µg/L 'dir [103].

Nakano ve ark. yaptıkları çalışmada (2004) p-hidrazin benzene sulfonik asit ile N-(1-naftil)etilendiaminin bir azo boya vermek üzere fotooksidatif tepkimesi üzerine selenyum (IV)'ün katalitik etkisi temeline dayanarak akış enjeksiyonlu eş zamanlı selenyum(IV+VI) tayini geliştirmişlerdir. Bu tepkimede bromür hem aktivatör olarak selenyumun(IV) katalizlediği tepkimeyi hızlandırmış hem de selenyum (VI)'nın Selenyum(IV)'e indirgenmesini sağlamıştır. Yöntem doğal sulardaki selenyum türlemesine uygulanmıştır [104].

Ensafi ve ark. yaptıkları çalışmada (2004) inorganik selenyum türlemesi yapılmışlardır. Çalışmada sulfonazo boyasının sülfid iyonu ile indirgenmesi üzerine selenyumun katalitik etkisinden yararlanarak spektrofotometrik tepkime hızı yöntemi geliştirilmiştir. Tepkime 570 ve 680 nm'lerde spektrofotometrik olarak izlenmiş ve 0,5-180 ve 50-23000 µg/L aralıklarında doğrusal kalibrasyon elde edilmiştir. 680 nm'de belirleme sınırı 0,3 µg/L 'dir [105].

Khajehsharifi ve ark. tarafından (2004) toluidine blue'nun sülfid ile tepkimesine selenyum ve tellur'un katalitik etkisine dayanarak yöntem geliştirilmiştir. Yöntem selenyum için 2-240 µg/L aralığında doğrusal kalibrasyona sahiptir. Geliştirilen yöntem suni örneklere uygulanmıştır [106].

Gudzenko ve ark. tarafından (2004) nitratın demir(II) etilendiamintetraasetik asit ile indirgenmesine selenyumun (IV) katalitik etkisine dayanarak kinetik katalitik yöntem geliştirilmiştir. Tepkime ürünü azo bileşiğidir ve 540 nm'de spektrofotometrik olarak incelenebilir. Yöntemin

doğrusal kalibrasyon aralığı 0,2-2 µg/L ve belirleme sınırı 0,1 µg/L 'dir. Yöntem su örneklerine uygulanmıştır ve sulardaki girişimci organik türlerin etkisi ultrasonik etki ile giderilmiştir [107].

Gürkan ve ark. tarafından (2003) maxilon blue-SG'nin sülfid ile indirgenmesi tepkimesine selenyumun(IV) katalitik etkisinden yararlanarak selenyum (IV) için kinetik spektrofotometrik yöntem geliştirilmiştir. Yöntemin doğrusal kalibrasyon aralığı 4-200 µg/L ve belirleme sınırı 0,205 µg/L 'dir. Yöntem kepek önleyici şampuan gibi preparatlara ve su örneklerine uygulanmıştır [108].

Afkhami ve ark. yaptıkları çalışmada (2002) metil oranjin bromat ile yükseltgenmesi tepkimesine selenyumun katalitik etkisinden yararlanarak selenyum için kinetik spektrofotometrik yöntem geliştirmişlerdir. Çalışmada inorganik selenyum türlemesi yapılmıştır. Se(IV) l-askorbik asit ile toplam selenyum ise hidrazine ile elementel selenyuma indirhenmiş ve aktif karbon ile ön zenginleştirme yapılmıştır. Yönteminle 0,01-10 µg aralığında selenyum belirlenebilmektedir [109].

Songsasen ve ark. yaptıkları çalışmada (2002) metilen mavisi ve sülfid arasındaki geleneksel yöntemi su örneklerine uygulamışlardır. Çalışmada 'dönüm noktası' (end point) yöntemi kullanılmıştır. Yöntemin doğrusal kalibrasyon aralığı 2,5-30 µg/L 'dir [110].

Gainutdinova ve ark.nın yaptıkları çalışmada (2001) metilen mavisi ve 2,3-dimetilmerkaptopropionik asit arasındaki tepkimeye selenyumun kinetik etkisinden faydalanarak selenyumun kinetik katalitik olarak belirlenebildiği bir yöntem geliştirilmiştir. Geliştirilen yöntem 0,9-9,6 µg/L arasında doğrusaldır. Girişimci türler EDTA ile maskelenmiş ya nda dietiltiofosforik asit ekstraksiyonu ile uzaklaştırılmıştır [111].

Absalan ve ark. yaptıkları çalışmada (2001) hidrazinyum diklorür, potasyum bromat ve ponceau S arasındaki tepkimeye Se(IV)'un katalitik, Te(IV)'un inhibisyon özelliğinden yararlanarak tellur varlığında selenyum için kinetik spektrofotometrik yöntem geliştirilmiştir. Yöntemde yapay nöral network (ANN) tekniği kullanılarak girişimcilerin uzaklaştırılması sağlanmıştır [112].

Garifzyanov ve ark. tarafından (2001) metilen mavisi ile çeşitli sülfür içeren organik bileşikler (tiyomalik asit, 2,3-dimetilmerkaptopropionik asit, rubeanik asit gibi) arasında selenyumun katalitik etki yaptığı indikatör tepkimeler geliştirilmeye çalışılmıştır. Çalışmada metilen mavisi ve 2,3-dimetilmerkaptopropionik asit arasında selenyumun kinetik etki yaptığı, kalibrasyon aralığı 4-70 µg/L olan bir yöntem geliştirilmiştir [113].

Safavi ve ark. yaptıkları çalışmada (2000) setilpridinyum klorür varlığında resorufin'in sülfid ile indirgenmesi tepkimesine selenyumun katalitik etkisinden faydalanarak selenyum için katalitik kinetik spektrofotometrik yöntem geliştirmişlerdir. Yöntemin doğrusal kalibrasyon aralığı 5-1000 µg/L ve belirleme sınırı 1 µg/L'dir. Yöntemde inorganik selenyum türlemesi yapılmış, se(VI)'nın Se(IV)'e indirgenmesi HCl ile yapılmıştır [114].

Safavi ve ark. yaptıkları çalışmada (1999) bromat, hidrozinium diklorür ve ponceau S arasındaki tepkimeye selenyum (IV)'ün katalitik etkisinden faydalanarak selenyum için katalitik yöntem geliştirmişlerdir. Yöntemde vanadyumun bu tepkime üzerine inhibisyon etkisi vardır ve bu etkiden dolayı vanadyumun da aynı yöntemle kinetik belirlenmesi gerçekleştirilmiştir. Yöntem 10 ml'lik çözeltilerde 45-4000 ng selenyumun belirlenmesi için uygulanabilirdi. Yöntem in belirleme sınırı 10 ml'lik çözeltilerde 33 ng'dır. Yöntem selenyum aşılınmış su örneklerine, kjeldahl tabletleri gibi preparatlara uygulanmıştır [115].

Garifzyanov ve ark. yaptıkları çalışmada (1999) nil mavisinin sülfid ile indirgenmesi tepkimesi üzerine selenyumun katalitik etkisinden faydalanarak selenyum için kinetik spektrofotometrik belirlenmesi için yöntem geliştirmişlerdir. Tepkime spektrofotometrik olarak 637 nm'de izlenmiş ve 8-160 µg/L aralığında doğrusal kalibrasyon elde edilmiştir [116].

Milovanovic ve ark. yaptıkları çalışmada (1998) nil mavisi A'nın hidrojen peroksit ile tepkimesi üzerine selenyumun inhibisyon etkisinden yararlanarak selenyumun belirlenmesi için kinetik yöntem geliştirmişlerdir. Tepkime 637,5 nm'de izlenmiştir. Doğrusal kalibrasyon aralığı $9,5 \cdot 10^{-2}$ -1,58 µg/L'dir. Çalışmada katalizörlü ve boş tepkime için aktivasyon enerjileri hesaplanmıştır [117].

Mausavi ve ark. tarafından (1998) thionin'in sülfid ile indirgenmesi tepkimesi üzerine selenyumun katalitik etkisinden yararlanarak selenyum için kinetik spektrofotometrik yöntem geliştirilmiştir. Tepkime 598 nm'de izlenmiştir. Yöntemin doğrusal kalibrasyon aralığı 5-1500 µg/L 'dir ve belirleme sınırı 5 µg/L'dir. Yöntem kjeldahl tabletleri, kepek önleyici şampuan örneklerine uygulanmıştır [118].

Arıkan ve ark. yaptıkları çalışmada (1996) metilen mavisi ve sülfid ile gerçekleştirilen ve selenyumun katalitik etki gösterdiği' geleneksel' katalitik kinetik selenyum tayini yöntemi ayrıntılı olarak incelemişlerdir. Bu yöntem için sabitlenmiş absorbans, sabitlenmiş zaman ve indüksiyon teknikleri araştırılmıştır. Ayrıca CTAB surfaktanının duyarlık üzerine etkileri çalışılmıştır [119].

Shiundu ve ark. yaptıkları çalışmada (1991) fenil hidrazinin potasyum bromat ile yükseltgenmesi tepkimesi üzerine selenyumun katalitik etkisinden faydalanarak selenyum için akış enjeksiyonlu katalitik fotometrik yöntem geliştirilmişlerdir. Yöntemin doğrusal kalibrasyon aralığı 0-50000 µg/L'dir ve belirleme sınırı 520 µg/L'dir [120].

West ve ark. yaptıkları çalışmada (1968) metilen mavisi ve sülfid arasındaki tepkime incelenmişlerdir. Selenyumun katalitik etkisinden faydalanarak 0,1-1,0 µg selenyumun belirlenebildiği belirtilmiştir [121].

Bu Çalışmada;

Çalışmada kullanılan UV-görünür bölge spektrofotometresi sıcaklık kontrolü harici bir su banyosu sistemi ile gerçekleştirilmeye çalışılmıştır. Reaktiflerin sabit sıcaklığa getirilmesi kolaylıkla sağlanmıştır, ancak spektrofotometrenin hücre tutucu bölmesi, harici su banyosundan gelen suyun kapiler boruların sarmal yapılarak ışık yolunu kapatmayacak şekilde hücre tutucu etrafında sirkülasyonu ile sağlanmaya çalışılmıştır. Bu nedenle hücre sıcaklığının çok iyi kontrol altında tutulamadığı açıktır, bu nedenle tepkime sırasındaki sıcaklık değişiklikleri göz ardı edilmiştir. Ayrıca her üç tepkimede sıcaklığın en az dalgalanacağı şekilde oda koşullarına yakın sıcaklıklarda gerçekleştirilmiştir.

Kinetik katalitik yöntemlerin en büyük dezavantajı tekrarlanabilirliğin düşük olmasıdır. Bunun en önemli nedeni kontrol edilemeyen değişikliklerdir. Örneğin bir indikatörün tepkimenin herhangi bir andaki absorpsiyon değerleri, aynı koşulların sağlandığı durumlarda bile ikinci kez tekrarlandığında farklı çıkabilmektedir. Bununla birlikte kinetik analiz yöntemlerinde bu durumun bir nebze üstesinden gelebilmenin bu çalışmada kullanılan bir yolu katalizörlü ve katalizörsüz tepkimelerin absorpsiyon farklarının (ΔA) alınmasıdır.

Bu koşullar göz önünde bulundurularak, Se(IV)'ün gerçek örneklerde belirlenmesine yönelik katalitik kinetik spektrofotometrik yeni indikatör tepkimeler, ve Se(IV)'ün tayini için bu tepkimelerin optimum koşulları araştırılmıştır.

İndikatör tepkimelerin seçiminde literatürde geçen daha önceki çalışmalarda göz önünde tutularak şu noktalar dikkate alınmıştır:

1. indikatör tepkime laboratuvar şartlarında makul bir hızda ve bağlı olarak yavaş gerçekleşmelidir,
2. katalizörün çok az miktarı eklendiğinde indikatör tepkime yine makul bir hızda, fakat hızlı yürümelidir,
3. indikatör tepkime laboratuvarlar da kolay bulunabilen cihazlarla kolaylıkla izlenebilmelidir,

4. amaca yönelik olarak tepkimenin hızını değiştiren türler (aktive, inhibe eden türler ya da tamamen tepkimeyi durduran türler) belirlenebilmelidir.

Çalışmada, literatür araştırmaları da göz önünde tutularak, üzerinde araştırılma yapılması uygun görülen boyar maddelerden (GS, MY, Evans blue, Congo red, Nile red, Eosin G, Fast blue, TM, Cresyl violet perchlorate, Crystal Violet gibi) Se(IV)'ün katalitik etki gösterdiği üç indikatör tepkimenin (GS-S²⁻, MG-S²⁻ ve TM-S²⁻), bu koşulları büyük ölçüde sağladığı gözlenmiştir, çünkü:

1. Her üç tepkimede Se(IV) yokluğunda oldukça yavaştır, ancak Se(IV)'ün çok az miktarı dahi optimum koşullar altında üç tepkimeyi laboratuvar koşullarında gözlenebilecek şekilde hızlandırmaktadır.
2. Her üç tepkimede indikatör maddelerin yüksek molar absorpsiyon katsayıları (E_{max}) nedeni ile UV-görünür bölge spektrofotometresi ile izlenebilmektedir.
3. Tepkime hızlarını değiştiren girişimci türler her üç tepkime için belirlenebilmektedir ve özellikle katyonik türler ortamdan uzaklaştırılabilmektedir.

Bunların dışında eski literatür çalışmaları bu üç indikatör maddenin Se(IV) tayininde daha önce farklı bir indirgen ya da yükseltgenle dahi çalışılmadığını göstermektedir. Eski literatür çalışmalarında özellikle metilen mavisi indikatörü ile çalışmaların çok olduğu görülmektedir. 1960'lı yıllardan itibaren metilen mavisi yönteminin geliştirilmesi, iyileştirilmesi, gerçek örneklere uygulanabilirliği, surfaktanların bu yöntemde uygulanabilirliği üzerinde çok sayıda çalışma yapılmıştır.

Bu tez çalışmasında önerilen üç yeni indikatör tepkimenin eldeki laboratuvar şartları ile optimizasyonu ve gerçek örneklere uygulanabilirliği araştırılmıştır. Bu anlamda önerilen üç yeni indikatör tepkimenin ileri çalışmalara yol göstereceği düşünölmektedir. Sıcaklık kontrolünün tam yapılabilmesi, özellikle akış durdurma ve santrifüj sistemli analizörler gibi yüksek teknolojik donanımlarla otomasyonun

sağlanması; önerilen bu üç yöntemin güvenilirliği yüksek, rutin analizler olmasını sağlayabilir.

2. Materyal ve Metod

2.1. Kimyasallar ve Enstrümantal Cihazlar

Kullanılan tüm reaktifler analitik saflıktadır. Tüm çalışma boyunca saf su kullanılmıştır (Millipure basic).

0,1 M Sodyum sülfür çözeltisi: 2,2297 g $\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ suda çözülüp hacmi balon jöje içerisinde 100 mL'ye tamamlandı. Bu çözelti günlük hazırlanmıştır.

Taylor mavisi (TM) çözeltisi: 0,100 g TM suda çözülüp çözelti 250 mL'ye su ile tamamlanmıştır. Hazırlanan çözelti manyetik karıştırıcıda 2 saat süreyle karıştırılmıştır ve amber şişede saklanmıştır.

Giemsa stain (GS) çözeltisi: 0,100 g GS 100 mL etil alkolde çözülüp (GS boyasının sudaki çözünürlüğü düşük olduğu için etil alkol kullanılmıştır.) çözelti 250 mL'ye su ile tamamlanmıştır. Hazırlanan çözelti manyetik karıştırıcıda 1 gece süreyle karıştırılmıştır ve amber şişede saklanmıştır.

Methylene yeşili (MY) çözeltisi: 0,100 g MY 100 mL etil alkolde çözülüp çözelti 250 mL'ye su ile tamamlanmıştır. Hazırlanan çözelti amber şişede saklanmıştır.

Universal tampon çözeltileri (pH: 1,9-11,2): Bu tamponun hazırlanması için asit bileşeni olarak 0,04'er M borik asit, fosforik asit ve asetik asit, baz bileşeni olarak 0,2 M NaOH çözeltileri kullanılmıştır. İstenilen pH'daki tamponu hazırlama için asit ve baz bileşenlerinden uygun miktarlar karıştırılmış, çözelti pH'sı pH metre ile kontrol edilmiştir. Universal tampon (asetik asit içeren tamponlarda sık rastlanan bir durum) kolay küflendiği için hazırlanan tamponlar en fazla 5 gün kullanılmıştır.

Setil trimetil amonyum bromür (CTAB) çözeltisi: 0,25 g CTAB ısıtılarak çözülmüş ve 250 mL tamamlanmıştır. Bu çözeltide CTAB kristallendiği takdirde tekrar ısıtılarak çözülmüştür.

Sodyum dodesilsülfat (SDS) çözeltisi: 0,25 g SDS ısıtılarak çözülmüş ve 250 mL tamamlanmıştır.

TWEEN 40 çözeltisi: 250µL TWEEN 40 içerisinde bir miktar saf su olan balon jöjeye konulmuş ve çözelti 250 mL'ye tamamlanmıştır. Çözeltide bulanıklık olduğu takdirde ısıtılmıştır.

TWEEN 80 çözeltisi: 250µL TWEEN 80 içerisinde bir miktar saf su olan balon jöjeye konulmuş ve çözelti 250 mL'ye tamamlanmıştır. Çözeltide bulanıklık olduğu takdirde ısıtılmıştır.

TRITON X 100 çözeltisi: 250µL TRITON X 100 içerisinde bir miktar saf su olan balon jöjeye konulmuş ve çözelti 250 mL'ye tamamlanmıştır. Çözeltide bulanıklık olduğu takdirde ısıtılmıştır.

TRITON X 114 çözeltisi: 250µL TRITON X 114 içerisinde bir miktar saf su olan balon jöjeye konulmuş ve çözelti 250 mL'ye tamamlanmıştır. Çözeltide bulanıklık olduğu takdirde ısıtılmıştır.

Stok (1000 mg/L) Se(IV) çözeltisi: 0,5585 g sodyum selenit (Sigma) çözülerek 250 mL'ye tamamlandı.

Stok (1000 mg/L) Se(VI) çözeltisi: 0,6104 g sodyum selenat (Fluka) çözülerek 250 mL'ye tamamlandı.

Katyonik girişimcilerin etkilerini incelemek için katyonların (Ba^{2+} , K^+ , Sr^{2+} , gibi) nitrat tuzları kullanılmış, anyonik girişimciler için ise anyonların (NO_3^- , Cl^- gibi) sodyum ve potasyum tuzları kullanılmıştır. Bu tuzlardan istenilen girişimci türün 1000-25000 mg/L'lik stok çözeltileri hazırlanmış, daha seyreltik çözeltileride bu stok reaktiflerin ardışık seyreltilmeleri ile hazırlanmıştır.

Katyonik girişimcilerin önlenmesi için DOWEX 50 W X8-100 katyon değiştirici reçine (hidrojen formunda) kullanılmıştır ve bu reçine kolonlara 3 M HCl asit çözeltisi ile karıştırılarak doldurulmuştur.

Tez kapsamında indikatör maddelerin absorpsiyon ölçümleri Unicam UV 2 ve absorpsiyon spektrumları için ise Shimadzu UV 1800 marka UV- görünür bölge spektrofotometreleri kullanılmıştır. Atomik absorpsiyon ölçümleri için Shimadzu AA 6300 marka atomik absorpsiyon spektrofotometre cihazı kullanılmıştır. pH ölçümleri ise Sartorius Basic marka pH metre ile yapılmıştır.

2.2. Genel Yöntem

Bu tez kapsamında selenyum (IV)'ün katalizlediği üç indikatör tepkime incelenmiştir. Her üç indikatör tepkimedede de sabitlenmiş zaman tekniği kullanılmış olmasına karşın optimum koşulları birbirinden farklı olduğu için aşağıda üç indikatör tepkime de ayrıntılı olarak anlatılmıştır.

2.2.1. GS İndikatör Tepkimesi

Bu tepkimedeki GS'nin sodyum sülfürle indirgenmesi üzerine selenyumun etkisi ilk 0,5-5 dakikalık süre için incelenmiştir. Tepkime hızı, GS'nin maksimum absorpsiyon yaptığı 659 nm de GS'nin absorpsiyonundaki değişim ölçümleriyle spektrofotometrik olarak incelenmiştir. 10 mL'lik bir balon jöjeye 2,0 mL pH=6,1 universal tamponu, 40,0 µL 0,1 M sodyum sülfür çözeltisi ve önceden belirlenen miktarda Se(IV) çözeltisi ilave edilmiştir. Çözelti suyla yaklaşık 9 mL'ye seyreltilmiştir. Sonra 0,8 mL $1,371 \times 10^{-3}$ M GS çözeltisi ilave edilmiş ve aynı anda kronometre başlatılmıştır. Çözelti saf su ile 10,0 mL kadar seyreltilmiştir. Tepkimenin başladığı andan itibaren ilk 30 saniyede çözeltiden yaklaşık 3 mL kuvarz küvete aktarılmıştır. Tepkimenin başlamasından sonraki ilk 0,5-5 dakikalık süre içerisinde absorbans düşüşü ölçülmüştür.

Katalizlenmemiş tepkime için absorbans değerlerini elde etmek için Se(IV) yokluğunda yukardaki işlemler aynen boş örneğe uygulanmıştır. Net tepkime hızı, katalizörlü ve katalizörsüz tepkimeler için hesaplanan absorbans düşüşlerinin farkından hesaplanmıştır. Tüm çözeltiler absorbans ölçümleri öncesinde 30 dakika süre ile termostatlı banyoda optimum sıcaklığa getirilmiştir.

2.2.2. MY İndikatör Tepkimesi

Bu indikatör tepkimedeki de GS yönteminde olduğu gibi 0,5-5 dakikalık süre için ve 633 nm'de MY'nin absorpsiyonu spektrofotometrik olarak incelenmiştir. 10 mL'lik bir balon jöjeye 1 mL pH=8,1 universal tamponu, 300 µL % 0,1'lik CTAB çözeltisi, 120 µL 0,1 M sodyum sülfür çözeltisi ve önceden belirlenen miktarda Se(IV) çözeltisi ilave edilmiştir. Çözelti suyla yaklaşık 7,0 mL'ye seyreltilmiştir. Sonra 3,0 mL $9,24 \times 10^{-4}$ M MY çözeltisi ilave edilmiş ve aynı anda kronometre başlatılmıştır. Çözelti saf su ile çizgiye kadar seyreltilmiştir. Tepkimenin başladığı andan itibaren ilk 30 saniyede çözeltiden yaklaşık 3 mL kuvarz küvete aktarılmıştır. Tepkimenin başlamasından sonraki ilk 0,5-5 dakikalık süre içerisinde absorbans düşüşü ölçülmüştür.

Bu indikatör tepkimedeki de GS yönteminde olduğu gibi katalizlenmemiş tepkime için absorbans değerlerini elde etmek için Se(IV) yokluğunda

yukardaki işlemler aynen uygulanmıştır. Net tepkime hızı, katalizörlü ve katalizörsüz tepkimeler için hesaplanan absorbans düşüşlerinin farkından hesaplanmıştır. Tüm çözeltiler absorbans ölçümleri öncesinde 30 dakika süre ile termostatlı banyoda optimum sıcaklığa getirilmiştir.

2.2.3. TM İndikatör Tepkimesi

Bu indikatör tepkimede de GS yönteminde olduğu gibi 0,5-5 dakikalık süre için ve 590 nm’de TM’nin absorpsiyonu spektrofotometrik olarak incelenmiştir. 10 mL’lik bir balon jøjeye 1 mL pH=5,0 universal tamponu, 70 µL 0,1 M sodyum sülfür çözeltisi ve önceden belirlenen miktarda Se(IV) çözeltisi ilave edilmiştir. Çözelti suyla yaklaşık 9 mL’ye seyreltilmiştir. Sonra 0,7 mL $4,81 \times 10^{-4}$ M TM çözeltisi ilave edilmiş ve aynı anda kronometre başlatılmıştır. Çözelti saf su ile çizgiye kadar seyreltilmiştir. Tepkimenin başladığı andan itibaren ilk 30 saniyede çözeltilen yaklaşık 3 mL kuvarz küvete aktarılmıştır. Tepkimenin başlamasından sonraki ilk 0,5-5 dakikalık süre içerisinde absorbans düşüşü ölçülmüştür.

Bu indikatör tepkimede de katalizlenmemiş tepkime için absorbans değerlerini GS indikatör tepkimesinde anlatıldığı gibi elde edilmiştir. Net tepkime hızı da benzer şekilde hesaplanmıştır.

2.3. Girişim Çalışmaları

Her üç indikatör tepkimede bazı katyonik türlerin ortamda bulunması tepkime hızını oldukça değiştirmiştir. Bu katyonların sinyale olan pozitif ya da negatif katkısının giderilmesi için Se(IV) ve girişimci katyonun bir arada bulunduğu sentetik örnekler hazırlanmıştır. Katyonik türlerin hepsine kısaca X^{k+} dersek; bu sentetik örneklerin ve girişimcilerin analizinde kullanılacak kalibrasyon çözeltilerinin hazırlanması aşağıdaki gibidir.

$X^{k+}/\text{Se(IV)}=500$ kat olması için:

1 mL 25000 X^{k+} çözeltisi üzerine 500 µL 100 mg/L Se(IV) çözeltisi ilave edilmiştir ve çözelti hacmi saf suyla 5,0 mL’ye seyreltilmiştir. Bu çözeltinin içerdiği kadar NO_3^- kalibrasyon doğrusunu oluşturan selenyum çözeltilerine de

100000 mg/L NO₃⁻ çözeltisinden gerekli miktarda eklenerek sağlanmıştır. Kalibrasyon çözeltisinde hacmi 5,0 mL'ye saf su ile seyreltilmiştir.

2.4. Girişimci Türlerin Uzaklaştırılması

Yukarıda hazırlanması anlatılan sentetik örneklerdeki katyonik türlerin uzaklaştırılması için DOWEX 50W X 8-100 kuvvetli bazik katyon değiştirici reçine kullanılmıştır (H⁺ formunda). Bu reçinenin kolona doldurulması için 0,8 gramı 5,0 mL 3 M HCl ile karıştırılmıştır ve ağzı ıslatılmış cam pamuğu ile tıkanmış kolona içerisinde hava kabarcığı kalmayacak şekilde eğilerek yavaş yavaş aktarılmıştır. Hazırlanan kolon kuru kalmaması için 2,0 mL'lik 3M HCl çözelti kısımları ile toplam 16,0 mL HCl kolondan geçmiş olacak şekilde sürekli olarak kolondan geçirilmiştir. Daha sonra 50,0 mL saf su aynı şekilde kolondan geçirilmiştir. Hazırlanan kolonların reçine taneciklerini geçirip geçirmediği toplanan elüente titizlikle kontrol edildikten sonra sağlam kolonlardan yukarıda hazırlanışı anlatılan çözeltiler geçirilmiştir. Örnek ile kalibrasyon çözeltilerinin ortamının olabildiğince benzer olması için kalibrasyon çözeltileri de katyonik türler içermedikleri halde katyon değiştirici reçine içeren kolondan geçirilmiştir. Elüent hacimleri 5,0 mL'ye tamamlanmıştır.

2.5. Gerçek Örneklerdeki Selenyumun Belirlenmesi

2.5.1. Veteriner Hekim İlaçlarında Toplam Selenyum Tayini

Gerçek örneklerin selenyum tayini için analize hazırlanması Zaporozhets ve ark. 2007 [61] tarafından açıklanan yöntemle göre yapılmıştır.

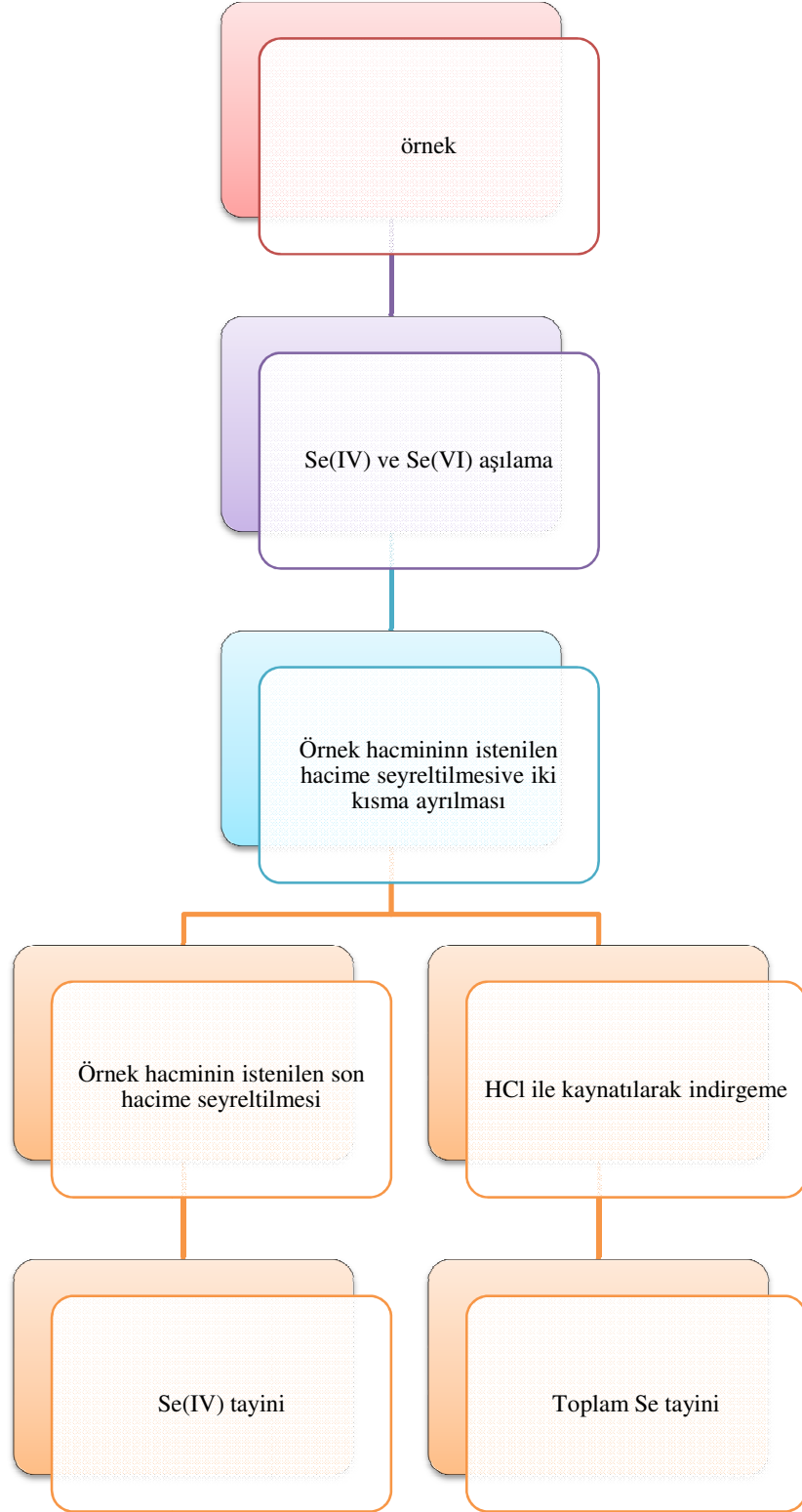
Toz ya da süspansiyon halde piyasada bulunan veteriner hekim ilaçları (Evit Se, Yeldif, Selephose) karıştırılıp homojen hale getirildikten sonra uygun miktarları üzerine yaklaşık 40 mL saf su eklenmiş ve iki saat kadar çalkalayıcıda çalkalanmıştır. Elde edilen süspansiyon 5 dakika 50000 rpm de santrifüjlendikten sonra dekante edilmiş, kalıntı ise bir kaç kez saf su ile yıkanıp aynı işlemler uygulandıktan sonra elde edilen süzüntüler birleştirilmiştir. Çözelti son hacmi 100,0 mL'ye tamamlanmıştır. Bu çözeltilerde asılı parçacıklar kaldığından analiz edilecek uygun miktarları millipore HPLC kartuşlarından geçirilmiştir.

Bu örneklerin analizinde kullanılacak kalibrasyon çözeltileri de aynı işlemlerden geçirilmiştir.

2.5.2. Kaplıca Sularında ve Yapay Örneklerde Selenyum Tayini ve Türleme

Su numunesi Sivas Kangal balıklı kaplıca havuz suyu örneğidir. Laboratuvara getirilen örnek askıdaki parçacıklardan arındırılmak üzere süzgeç kağıdından süzlmüştür. 40,0 mL kaplıca suyu örneği balon jojelere aktararak sırayla 0, 3, 5, 7 mg/L Se(IV) ve 0,7,5,3 mg/L Se(VI) olacak şekilde uygun miktarlarda Se(IV) ve Se(VI) stok çözeltilerden ilave edilmiştir. Örnekler 50,0 mL'ye seyreltikten sonra çözeltiler 25 mL'lik iki kısma ayrılmıştır. İlk 25 mL'lik kısım saf su ile 50 mL'ye seyreltilmiştir. İkinci 25 mL'lik kısmın üzerine ise 5 mL derişik HCl ilave edilerek 3 saat boyunca ısıtıcı tablada kaynatılmıştır. Elde edilen çözeltiler üzerine su ilave edilerek bir miktar seyreltilmiş (pH metre probuna zarar vermemek için) ve çözeltilerin pH'ı NaOH çözeltisi ile 6-8 aralığına ayarlanmıştır. Elde edilen çözeltiler 50,0 ml'ye seyreltilmiş, analiz edilecek örnek kısımları DOWEX 50 W X100 katyon değiştirici reçineden geçirilmiştir.

Aynı işlemler selenyum türlemesi için kaplıca suyu örneği yerine saf su kullanılarak yapılmıştır. Saf su kullanıldığında süzme basamağı yapılmamıştır.

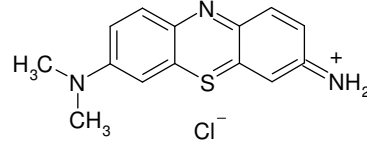


Şekil 2.1. Kangal balıklı kaplıca suyu örneği ve yapay örneklere selenyum türlemesi

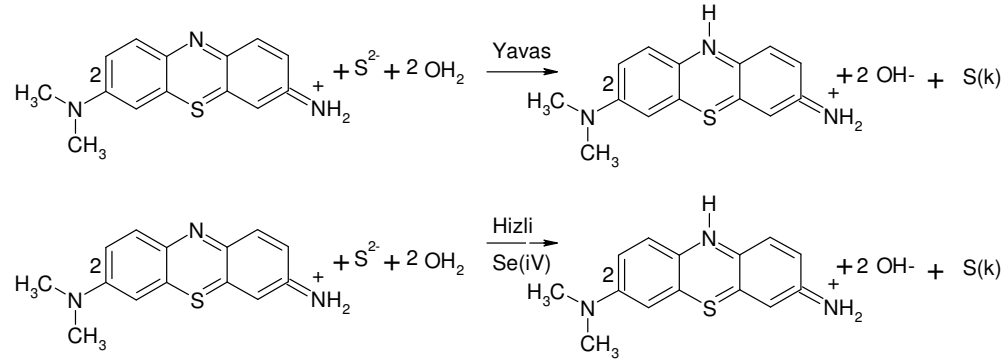
3. BULGULAR

3.1. GS İndikatör Tepkimesi İçin Kinetik Parametrelerin Araştırılması

Spektrofotometrik izleme için, indikatör maddenin absorpsiyon maksimumu ve molar soğurum katsayısı bilinmelidir. Çok küçük derişimlerdeki renkli ve çözünür maddelerin derişimlerinin belirlenebilmesi için çok büyük molar soğurum katsayıları gereklidir. Bir tiyoazin grubu boyar madde olan GS aşağıdaki yapısal formüle sahiptir:



Çok sayıda π elektronları içeren boyar madde görünür bölgede absorpsiyon maksimumu göstermektedir. Çok büyük soğurum katsayısı nedeniyle çok küçük derişimleri bile spektrofotometrik olarak tayin edilebilir. GS oda sıcaklığında sülfür iyonu ile çok yavaş bir şekilde indirgenebilir. Se(IV)'ün eser miktarda ortamda bulunması bu tepkimeyi oldukça hızlandırır. Sülfür (S^{2-}) ile GS arasındaki katalizörlü ve katalizörsüz tepkime aşağıdaki gibidir:



Se(IV)'ün katalizör etkisi şu şekilde açıklanabilir: Se (IV) varlığında ortamda selonosülfür, SeS^{2-} , oluşur. Bu iyonun GS'i indirgeme hızı sülfür iyonlarına göre daha yüksektir. Katalitik indirgeme tepkimesi sonrası açığa çıkan selenyum yeniden sülfür iyonu ile tepkimeye girer. Tepkime hızı, GS'in absorpsiyon spektrumunda selenyumlu ve selenyumsuz tepkime için ölçülen absorpsiyonlardaki maksimum duyarlılığın gözlemlendiği 659 nm de takip edilmiştir. Selenyumsuz tepkime için hız eşitliği aşağıdaki gibi yazılabilir.

$$\Delta A_0 = k_0 [GS]^a [S^{2-}]^b$$

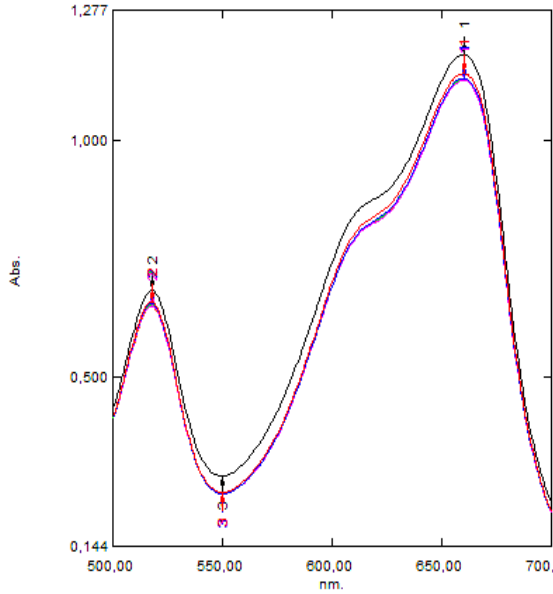
Seçilen koşullar altında, katalizlenmiş ve katalizlenmemiş tepkimeler eşanlı olarak gerçekleşmektedir. Toplam tepkime için ise hız eşitliği şöyle yazılabilir:

$$\Delta A_c = k_0[GS]^a[S^{2-}]^b + k_c[GS]^{a'}[S^{2-}]^{b'}[Se(IV)]$$

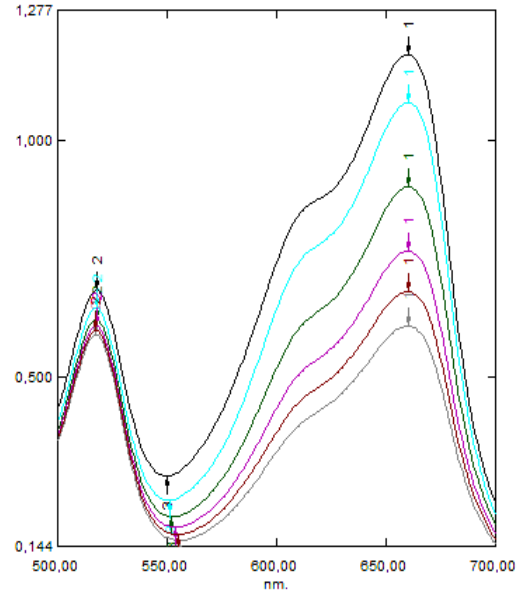
Burada k_0 , k_c sırası ile katalizlenmemiş ve katalizlenmiş tepkimeler için hız sabitleridir. a , b , a' , b' , üssel terimleri ise sırası ile katalizlenmemiş ve katalizlenmiş tepkimelerde GS ve sülfür iyonunun tepkime dereceleri. Sülfür iyonu ve GS'nin derişimi eser selenyumun yanında çok büyük olacak şekilde optimum koşullar seçildiği için, tepkime derecesinin Se(IV)'e göre pseudo birinci dereceden olduğu söylenebilir. Dolayısı ile katalizli tepkime için eşitlik

$$\Delta(\Delta A) = \Delta A_c - \Delta A_0 = k_c'[Se(IV)]t$$

şeklini alır. Burada t tepkime zamandır.



Şekil 3.1. Tampon+GS+ sülfür sistemi için ilk 5 dakikalık absorpsiyon spektrumları

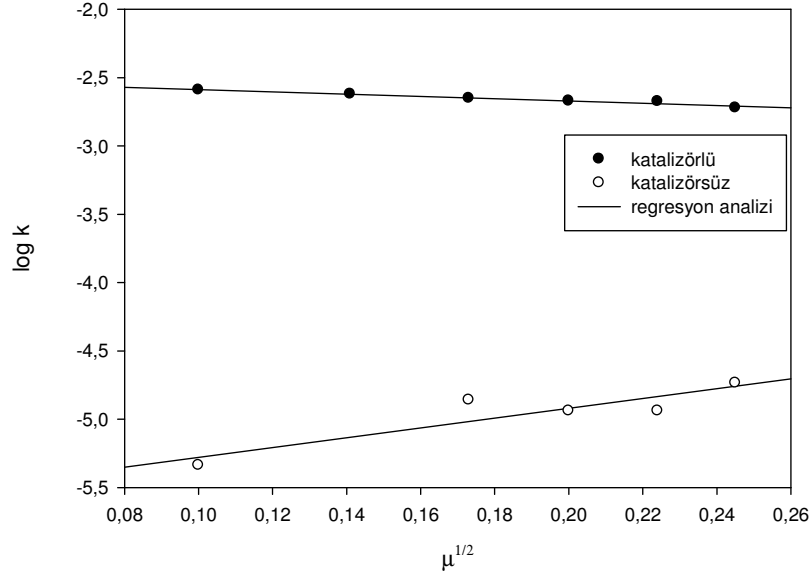


Şekil 3.2. Tampon+ GS+Se(IV)+sülfür sistemi için ilk 5 dakikalık absorpsiyon spektrumları

3.1.1. GS İndikatör Tepkimesine İyonik Şiddetin Etkisi

Birincil tuz etkisi optimum koşullarda $NaNO_3$ 'ün başlangıç derişimlerini değiştirmek suretiyle incelenmiştir. İyonik şiddet (μ) uygun miktarda $NaNO_3$

çözeltisinin tepkime ortamına eklenmesi ile 0,01-0,06 M aralığında değiştirilmiştir. Optimum koşullar altında katalizörlü ve katalizörsüz tepkimelerin zamanla absorbans değişimleri incelenmiştir. log A-t grafiklerinin eğiminden katalizörlü ve katalizörsüz tepkime hız sabitleri belirlenmiş, log k- $\mu^{1/2}$ grafiği çizilmiştir.



Şekil 3.3. Optimum koşullar altında GS indikatör tepkimesinde katalizörlü ve katalizörsüz tepkimeler için ortamın iyonik şiddetinin (karakökünün) tepkime hız sabitlerine etkisi

Katalizörlü ve katalizörsüz tepkime için log k- $\mu^{1/2}$ grafiğinin denklemleri:

$$\log k = -0,8299\mu^{1/2} - 2,5048, r=0,980$$

$$\log k = 3,5957\mu^{1/2} - 5,6391, r = 0,896$$

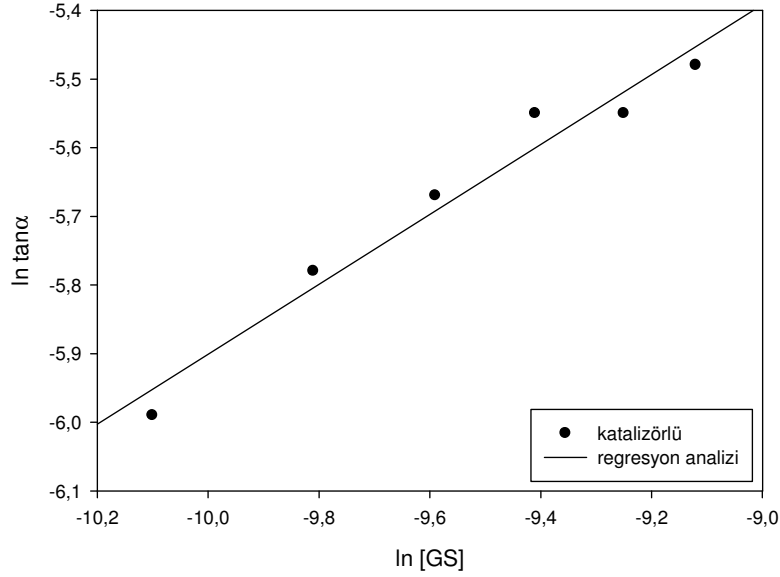
Şekil 3.3.den görüldüğü gibi GS indikatör tepkimesinde katalizörlü sistem için log k- $\mu^{1/2}$ grafiği doğrusaldır. Katalizörsüz tepkime ise hemen hemen hiç gerçekleşmemektedir. Katalizörlü tepkime için log k- $\mu^{1/2}$ eğiminden $1,02Z_AZ_B$ değeri -0,8753 olarak bulunmuştur. Katalizörlü sistem için eğimin negatif işaretli olması türlerin farklı yüklü olduğunu gösterir ve iyonik şiddet arttıkça hız sabitinin sayısal değeri küçülmüştür. log k- $\mu^{1/2}$ grafiğinin y eksenini kestiği nokta iyonik şiddetin sıfıra yakın olduğu noktadaki hız sabitinin logaritmik değerini (log k₀) verir. Katalizörlü tepkime için k₀ değeri $6,05 \times 10^{-4}$ dür. Katalizörsüz tepkime için absorbans değeri hemen hemen hiç

değişmemektedir (5 dakikalık süre için gözlenen maksimum absorbans farkı $\Delta A=0,008$ birimdir), görülen değişimler ise rastgele gerçekleşmektedir. Dolayısı ile hesap yapılamamıştır.

3.1.2. GS İndikatör Tepkimesi İçin Boya ve İndirgene Göre Tepkime Derecelerinin Araştırılması

Zamana karşı absorbans grafiklerinden elde edilen $\tan\alpha$ verilerinden çizilen $\ln \tan\alpha - \ln [GS]$ grafiğinin (şekil 3.4) eğimi GS'ye göre tepkime derecesini verir. Katalizörsüz tepkime hemen hemen hiç gerçekleşmediği için GS'e göre tepkime derecesi araştırılmamıştır. Katalizörlü tepkime için $\ln \tan\alpha = 0,5091 \ln [GS] - 0,8102$ ($r=0,980$) şeklindedir.

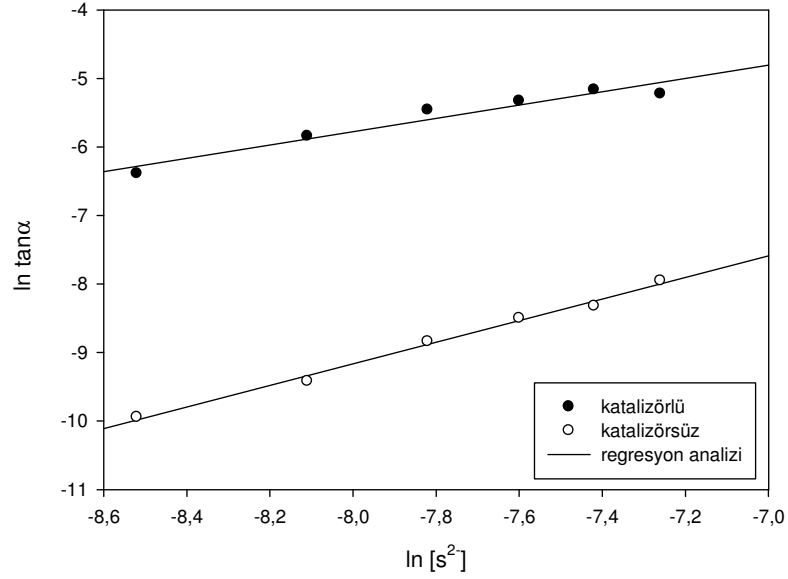
Sülfür iyonuna göre tepkime derecesinin belirlenmesi için ise farklı başlangıç sülfür derişimlerinde tepkime hızları incelenmelidir. $\ln \tan\alpha - \ln [s^2]$ grafiğinin eğimi, sülfür iyonuna göre tepkime derecesini verir. $\tan\alpha$ değeri zamana karşı absorbans grafiğinin eğiminden hesaplanır. Bu yöntemle elde edilen $\tan\alpha$ değerleri yaklaşık tuz etkisi olmadan ve $\mu=0,04$ ortamında katalizörlü ve katalizörsüz tepkimeler için sırası ile $5,21 \times 10^{-3} s^{-1}$, $1,67 \times 10^{-4} s^{-1}$, $4,13 \times 10^{-3} s^{-1}$, $1,69 \times 10^{-4} s^{-1}$ olarak bulunmuştur.



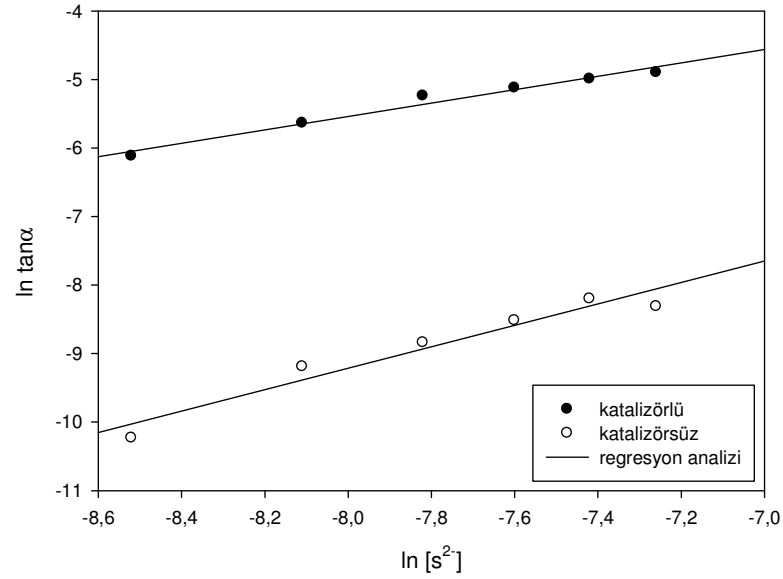
Şekil 3.4. Optimum koşullar altında GS derişiminin tepkime hızına etkisi

Çizelge 3.1. GS indikatör tepkimesinde farklı başlangıç sülfür derişimlerinde, inert tuz katılmadan ve $\mu=0,04$ ortamında hız sabitleri

[s ²]	İnert tuz katılmadan hız		$\mu=0,04$ ortamında hız	
	sabitleri (s ⁻¹)		sabitleri (s ⁻¹)	
	katalizörlü	katalizörsüz	katalizörlü	katalizörsüz
2x10 ⁻⁴	2,20 x10 ⁻³	3,60 x10 ⁻⁵	1,68 x10 ⁻³	4,80 x10 ⁻⁵
3x10 ⁻⁴	3,56 x10 ⁻³	1,02 x10 ⁻⁴	2,90 x10 ⁻³	8,10 x10 ⁻⁵
4x10 ⁻⁴	5,31 x10 ⁻³	1,45 x10 ⁻⁴	4,25 x10 ⁻³	1,45 x10 ⁻⁴
5x10 ⁻⁴	5,95 x10 ⁻³	2,00 x10 ⁻⁴	4,84 x10 ⁻³	1,45 x10 ⁻⁴
6x10 ⁻⁴	6,79 x10 ⁻³	2,74 x10 ⁻⁴	5,71 x10 ⁻³	2,43 x10 ⁻⁴
7x10 ⁻⁴	7,46 x10 ⁻³	2,45 x10 ⁻⁴	5,38 x10 ⁻³	3,52 x10 ⁻⁴
	Tan α ort =5,21 x10 ⁻³	Tan α ort =1,67 x10 ⁻⁴	Tan α ort =4,13x10 ⁻³	Tan α ort =1,69x10 ⁻⁴



Şekil 3.5. GS indikatör tepkimesi için inert tuz ortamında ($\mu=0,04$) optimum koşullar altında katalizörlü ve katalizörsüz tepkime hız sabitlerinin sülfür derişimi ile değişimi



Şekil 3.6. GS indikatör tepkimesi için (inert tuz katılmamış) optimum koşullar altında katalizörlü ve katalizörsüz tepkime hız sabitlerinin sülfür derişimi ile değişimi

$\ln [s^2]$ 'ye karşı $\ln \tan \alpha$ 'nın grafiği, eğimi sülfüre göre tepkime derecesini (a) ve kesimi ise birinci dereceden hız sabitini veren bir doğrudur. Başlangıç hız koşulları altında ve aşırı $[s^2]$ varlığında inert tuz yokken ve $\mu = 0,04$ ortamında katalizörlü ve katalizörsüz tepkimeler için $\ln [s^2]$ 'ye karşı \ln

k'nın grafikleri çizilmiş ve hız sabitleri ve sülfüre göre tepkime dereceleri bulunmuştur.

İnert tuz yokluğunda elde edilen $\ln [s^{-2}]$ 'ye karşı $\ln k$ 'nın grafiğinden elde edilen doğru denklemi:

$$\ln k = 0,9766 \ln [s^{-2}] + 2,2714, \quad r: 0,986 \quad (\text{katalizörlü})$$

$$\ln k = 1,5637 \ln [s^{-2}] + 3,2964, \quad r: 0,969 \quad (\text{katalizörsüz})$$

$\mu = 0,04$ ortamında elde edilen $\ln [s^{-2}]$ 'ye karşı $\ln k$ 'nın grafiğinden elde edilen doğru denklemi:

$$\ln k = 0,9716 \ln [s^{-2}] + 1,9985, \quad r: 0,969 \quad (\text{katalizörlü})$$

$$\ln k = 1,5767 \ln [s^{-2}] + 3,4502, \quad r: 0,997 \quad (\text{katalizörsüz})$$

$\ln [s^{-2}]$ 'ye karşı $\ln k$ grafiklerinden inert tuz yokluğunda tepkimelerin sülfüre göre derecesi ve birinci dereceden hız sabitleri sırasıyla (katalizörlü tepkime için) $a = 0,9766$ ve $k' = 9,69 \text{ s}^{-1}$, (katalizörsüz tepkime için) $a = 1,5637$ ve $k' = 27,015 \text{ s}^{-1}$ olarak bulunmuştur.

$\ln [s^{-2}]$ 'ye karşı $\ln k$ grafiklerinden $\mu = 0,04$ ortamında tepkimelerin sülfüre göre derecesi ve birinci dereceden hız sabitleri sırasıyla (katalizörlü tepkime için) $a = 0,9716$ ve $k' = 7,38 \text{ s}^{-1}$, (katalizörsüz tepkime için) $a = 1,5767$ ve $k' = 31,51 \text{ s}^{-1}$ olarak bulunmuştur.

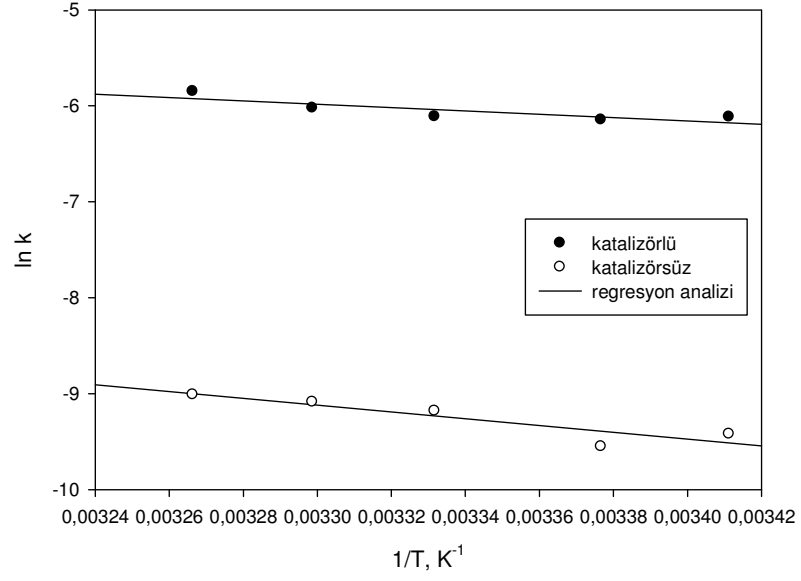
3.1.3. GS İndikatör Tepkimesinin Aktifleşme Enerjilerinin Araştırılması

GS indikatör tepkimesi için çizilen $\ln k - 1/T$ grafiğinden doğrunun denklemi katalizörlü ve katalizörsüz tepkime için aşağıdaki gibidir:

$$\ln k = -1741,3 / T + 0,2383, \quad r = 0,841 \quad (\text{katalizörlü})$$

$$\ln k = -3547,31 / T + 2,5864, \quad r = 0,904 \quad (\text{katalizörsüz})$$

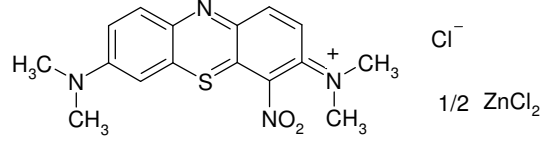
Denklemin eğiminden katalizörlü tepkime için aktifleşme enerjisi 3,46 kkal ve katalizörsüz tepkimenin aktifleşme enerjisi 7,02 kkal olarak bulunmuştur (şekil 3.7).



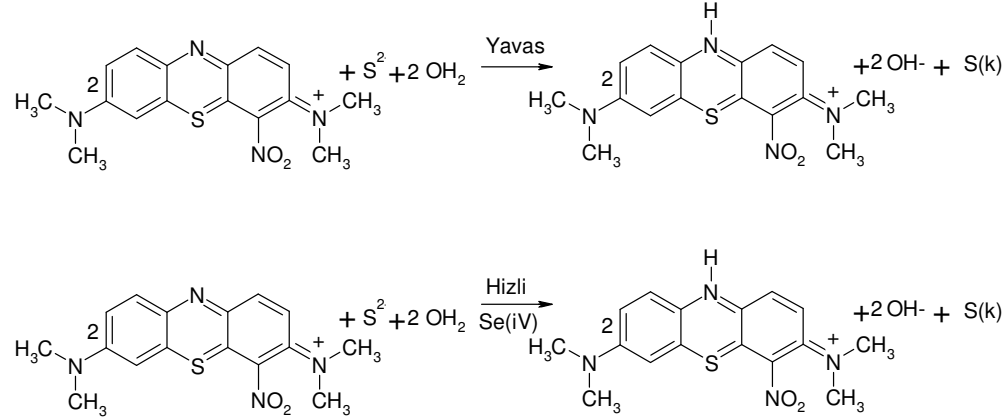
Şekil 3.7. GS indikatör tepkimesinde optimum koşullar altında katalizörlü ve katalizörsüz tepkime hız sabitlerinin sıcaklığın tersi ile değişimi

3.2.MY İndikatör Tepkimesi İçin Kinetik Parametrelerin Araştırılması

Bir tiyazin grubu boyar madde olan Methylen yeşili aşağıdaki yapısal formüle sahiptir:



Çok sayıda π elektronları içeren boyar madde görünür bölgede absorpsiyon maksimumu göstermektedir. Çok büyük soğurum katsayısı nedeniyle çok küçük derişimleri bile spektrofotometrik olarak tayin edilebilir. MY oda sıcaklığında sülfür iyonu ile çok yavaş bir şekilde indirgenebilir. Se(IV)'ün eser miktarda ortamda bulunması bu tepkimeyi oldukça hızlandırır. Sülfür (S^{2-}) ile MY arasındaki katalizörlü ve katalizörsüz tepkime aşağıdaki gibidir:

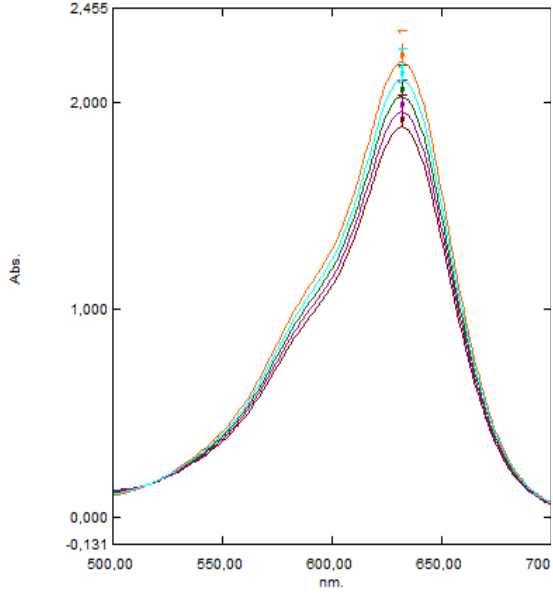


Se(IV)'ün katalizör etkisi şu şekilde açıklanabilir: Se (IV) varlığında ortamda selonosülfür, SeS^{2-} , oluşur. Bu iyonun MY'yi indirgeme hızı sülfür iyonlarına göre daha yüksektir. Katalitik indirgeme tepkimesi sonrası açığa çıkan selenyum yeniden sülfür iyonu ile tepkimeye girer. Tepkime hızı, MY'nin absorpsiyon spektrumunda selenyumlu ve selenyumsuz tepkime için ölçülen absorpsiyondaki maksimum duyarlılığın gözlemlendiği 633 nm de takip edilmiştir. Selenyumsuz tepkime için hız eşitliği aşağıdaki gibi yazılabilir.

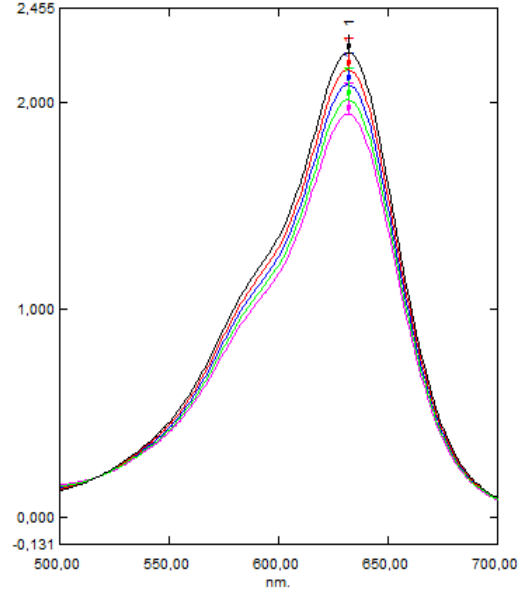
$$\Delta A_o = k_o [\text{MY}]^a [\text{S}^{2-}]^b$$

Seçilen koşullar altında, katalizlenmiş ve katalizlenmemiş tepkimeler eşanlı olarak gerçekleşmektedir. Toplam tepkime için ise hız eşitliği şöyle yazılabilir:

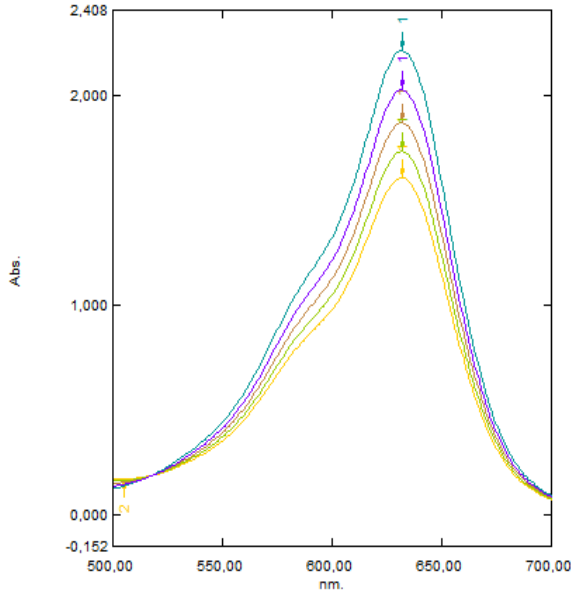
$$\Delta A_c = k_o [MY]^a [S^{2-}]^b + k_c [MY]^a [S^{2-}]^b [Se(IV)]$$



Şekil 3.8. Tampon+MY+ sülfür sistemi için ilk 5 dakikalık absorpsiyon spektrumları



Şekil 3.9. Tampon+MY+ CTAB + sülfür sistemi için ilk 5 dakikalık absorpsiyon spektrumları



Şekil3.10.Tampon+MY+CTAB+Se(IV) sülfür sistemi için ilk 5 dakikalık absorpsiyon spektrumları

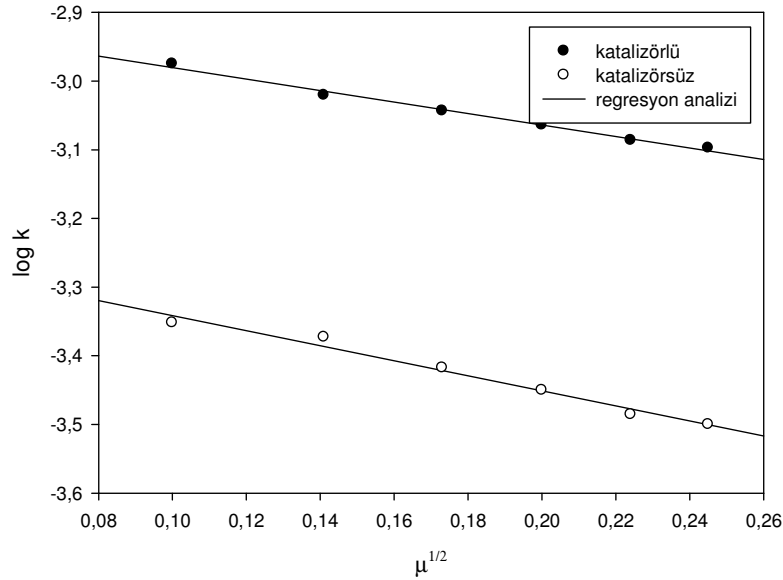
Burada k_0 , k_c sırası ile katalizlenmemiş ve katalizlenmiş tepkimeler için hız sabitleridir. a , b , a' , b' , üssel terimleri ise sırası ile katalizlenmemiş ve katalizlenmiş tepkimelerde MY ve sülfür iyonunun tepkime dereceleri. Sülfür iyonu ve MY'nin derişimi eser selenyumun yanında çok büyük olacak şekilde optimum koşullar seçildiği için, tepkime derecesinin Se(IV)'e göre pseudo birinciden olduğu söylenebilir. Dolayısı ile katalizli tepkime için eşitlik

$$\Delta(\Delta A) = \Delta A_c - \Delta A_0 = k_c' [\text{Se(IV)}]t$$

şeklini alır. Burada t tepkime zamandır.

3.2.1. MY İndikatör Tepkimesine İyonik Şiddet Etkisinin Araştırılması

Birincil tuz etkisi optimum koşullarda NaNO_3 'ün başlangıç derişimlerini değiştirmek suretiyle incelenmiştir. İyonik şiddet (μ) uygun miktarda NaNO_3 çözeltisinin tepkime ortamına eklenmesi ile 0,01-0,06 M aralığında değiştirilmiştir. Optimum koşullar altında katalizörlü ve katalizörsüz tepkimelerin zamanla absorbans değişimleri incelenmiştir. $\log A$ - t grafiklerinin eğiminden katalizörlü ve katalizörsüz tepkime hız sabitleri belirlenmiş, $\log k$ - $\mu^{1/2}$ grafiği çizilmiştir.



Şekil 3.11. Optimum koşullar altında MY indikatör tepkimesinde katalizörlü ve katalizörsüz tepkimeler için ortamın iyonik şiddetinin (karakökünün) tepkime hız sabitlerine etkisi. Katalizörlü ve katalizörsüz tepkime için $\log k$ - $\mu^{1/2}$ grafiğinin denklemi:

$$\log k = -0,8368 \mu^{1/2} - 2,8968, r=0,995$$

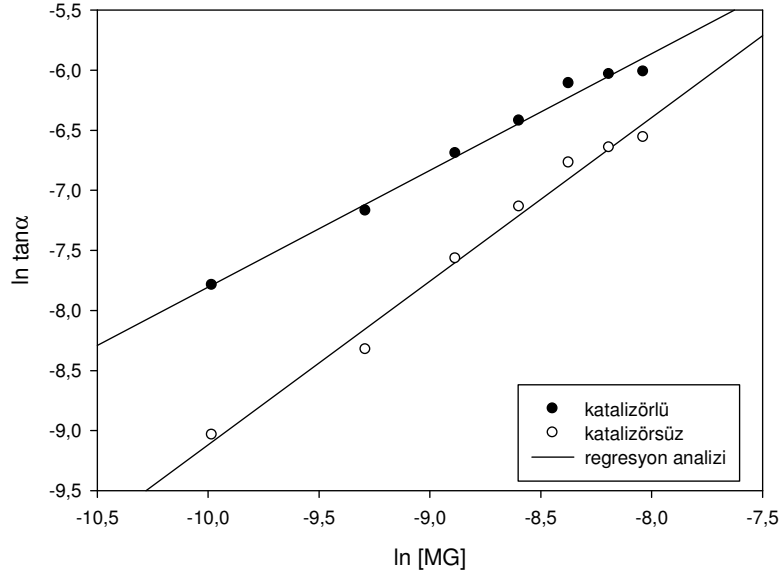
$$\log k = -1,0968 \mu^{1/2} - 3,2317, r = 0,989$$

$\log k - \mu^{1/2}$ grafiklerinin eğimi hız belirleyici basamakta tepkimeye katılan türlerin aynı ya da farklı yüklere sahip olduklarını, sayısal değeri ise $1,02Z_A Z_B$ değerini verir. Şekil 3.11'den görüldüğü gibi MY indikatör tepkimesinde katalizörlü ve katalizörsüz sistemler için $\log k - \mu^{1/2}$ grafiği doğrusaldır ve eğiminden $1,02Z_A Z_B$ değerleri sırasıyla -0,8368 ve -1,0968 olarak bulunmuştur. Katalizörlü ve katalizörsüz sistem için eğimin negatif işaretli olması türlerin farklı yüklü olduğunu gösterir ve iyonik şiddet arttıkça hız sabitinin sayısal değeri küçülmüştür. $\log k - \mu^{1/2}$ grafiğinin y eksenini kestiği nokta iyonik şiddetin sıfıra yakın olduğu noktadaki hız sabitinin logaritmik değerini ($\log k_0$) verir. Katalizörlü ve katalizörsüz tepkime için k_0 değerleri sırası ile sırası ile $2,39 \times 10^{-4}$ ve $1,11 \times 10^{-4}$ dir.

3.2.2. MY İndikatör Tepkimesi İçin Boya ve İndirgene Göre Tepkime Derecelerinin Araştırılması

Zamana karşı absorbans grafiklerinden elde edilen $\tan \alpha$ verilerini kullanarak çizilen $\ln \tan \alpha - \ln [MY]$ grafiğinin eğimi MY'ye göre tepkime derecesini verir. Bu yöntemle elde edilen grafiklerin denklemi katalizörlü ve katalizörsüz tepkimeler için sırası ile $\ln \tan \alpha = 0,971 \ln [MY] + 1,9055$ ($r=0,994$) ve $\ln \tan \alpha = 1,363 \ln [MY] + 4,509$ ($r=0,993$) şeklindedir.

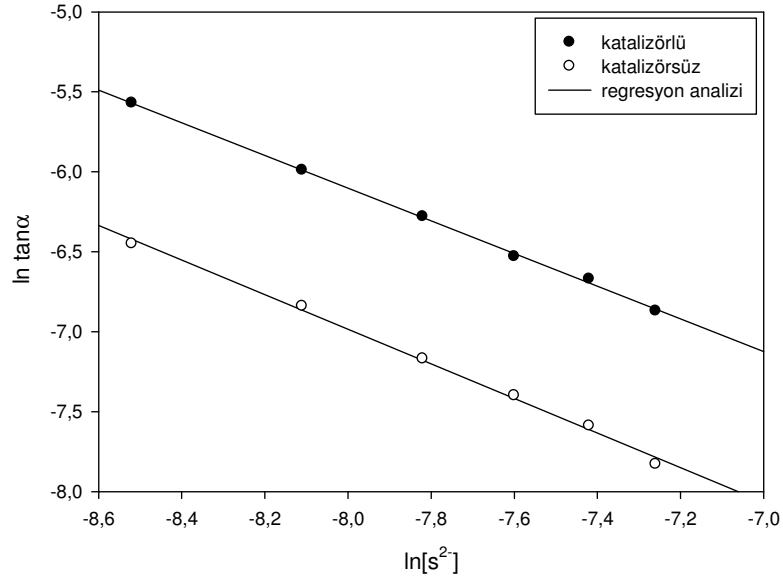
Sülfür iyonuna göre tepkime derecesinin belirlenmesi için ise farklı başlangıç sülfür derişimine karşı tepkime hızları incelenmelidir. $\ln \tan \alpha - \ln [s^2]$ grafiğinin eğimi, sülfür iyonuna göre tepkime derecesini verir. $\tan \alpha$ değeri zamana karşı absorbans grafiğinin eğiminden hesaplanır. Bu yöntemle elde edilen $\tan \alpha$ değerleri yaklaşık tuz etkisi olmadan ve $\mu=0,04$ ortamında katalizörlü ve katalizörsüz tepkimeler için sırası ile $1,83 \times 10^{-3}$, $8,78 \times 10^{-4}$, $1,99 \times 10^{-3}$, $8,22 \times 10^{-4} s^{-1}$ olarak bulunmuştur.



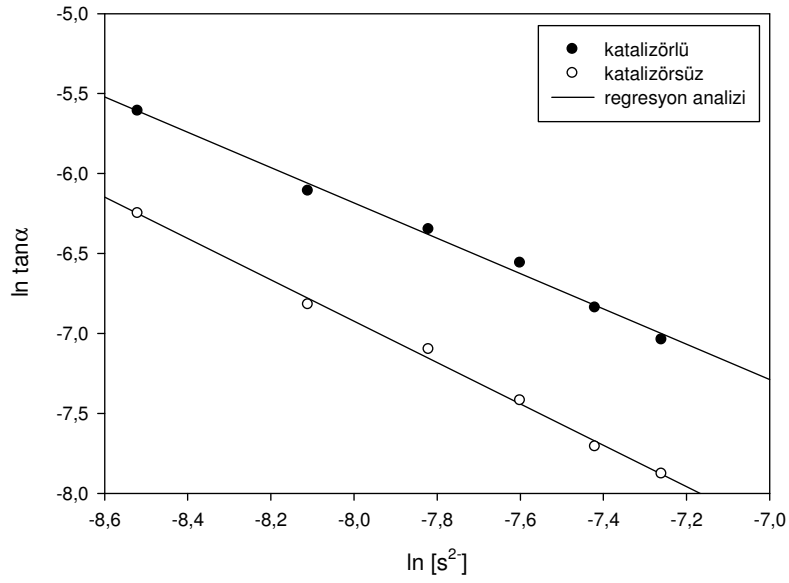
Şekil 3.12. Optimum koşullar altında MY derişiminin katalizörlü ve katalizörsüz tepkime hızına etkisi

Çizelge 3.2. M G indikatör tepkimesinde farklı başlangıç sülfür derişimlerinde, inert tuz katılmadan ve $\mu=0,04$ ortamında hız sabitleri

[s2-]	İnert tuz katılmadan $\tan \alpha$		$\mu=0,04$ ortamında $\tan \alpha$	
	değerleri (s^{-1})		değerleri (s^{-1})	
	Katalizörlü	katalizörsüz	katalizörlü	katalizörsüz
2×10^{-4}	$3,66 \times 10^{-3}$	$1,93 \times 10^{-3}$	$3,81 \times 10^{-3}$	$1,58 \times 10^{-3}$
3×10^{-4}	$2,22 \times 10^{-3}$	$1,09 \times 10^{-3}$	$2,50 \times 10^{-3}$	$1,07 \times 10^{-3}$
4×10^{-4}	$1,75 \times 10^{-3}$	$8,25 \times 10^{-4}$	$1,88 \times 10^{-3}$	$7,69 \times 10^{-4}$
5×10^{-4}	$1,42 \times 10^{-3}$	$5,99 \times 10^{-4}$	$1,46 \times 10^{-3}$	$6,11 \times 10^{-4}$
6×10^{-4}	$1,07 \times 10^{-3}$	$4,48 \times 10^{-4}$	$1,27 \times 10^{-3}$	$5,05 \times 10^{-4}$
7×10^{-4}	$8,76 \times 10^{-4}$	$3,78 \times 10^{-4}$	$1,04 \times 10^{-3}$	$3,98 \times 10^{-4}$
	Tan α	Tan α	Tan α	Tan α
	ort= $1,83 \times 10^{-3}$	ort= $8,78 \times 10^{-4}$	ort= $1,99 \times 10^{-3}$	ort= $8,22 \times 10^{-4}$



Şekil 3.13. MY indikatör tepkimesi için inert tuz ortamında ($\mu=0,04$) optimum koşullar altında katalizörlü ve katalizörsüz tepkime hız sabitlerinin sülfür derişimi ile değişimi



Şekil 3.14. MY indikatör tepkimesi için (inert tuz katılmamış) optimum koşullar altında katalizörlü ve katalizörsüz tepkime hız sabitlerinin sülfür derişimi ile değişimi

ln [s²]'ye karşı ln tan α'nın grafiği, eğimi sülfüre göre tepkime derecesini (a) ve kesimi ise birinci dereceden hız sabitini veren bir doğrudur. Başlangıç hız koşulları altında ve aşırı [s²] varlığında inert tuz yokken ve $\mu =0,04$ ortamında katalizörlü ve katalizörsüz tepkimeler için ln [s²]'ye karşı ln k'nın

grafikleri çizilmiş ve hız sabitleri ve sülfüre göre tepkime dereceleri bulunmuştur.

İnert tuz yokluğunda elde edilen $\ln [s^{-2}]$ 'ye karşı $\ln k$ 'nın grafiğinden elde edilen doğru denklemi:

$$\ln \tan \alpha = -1,1038 \ln [s^{-2}] - 15,015, \quad r:0,996 \quad (\text{katalizörlü})$$

$$\ln \tan \alpha = -1,2926 \ln [s^{-2}] - 17,264, \quad r:0,998 \quad (\text{katalizörsüz})$$

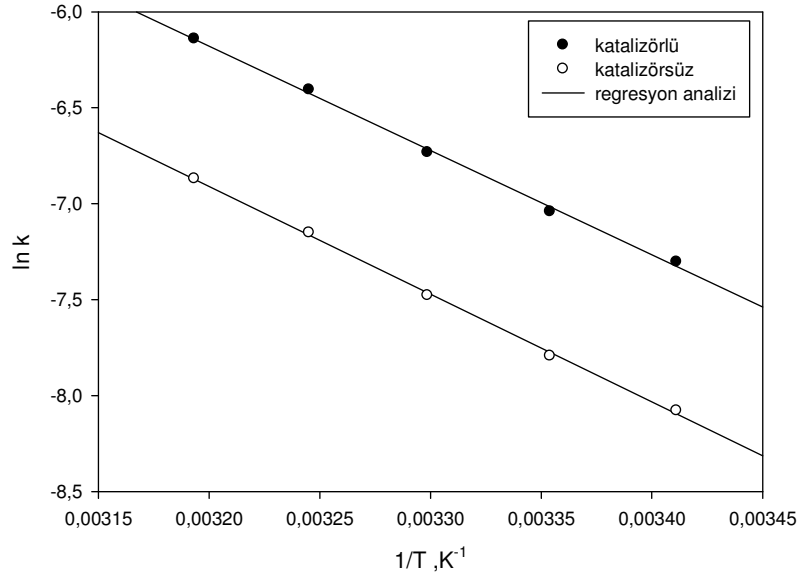
$\mu = 0,04$ ortamında elde edilen $\ln [s^{-2}]$ 'ye karşı $\ln k$ 'nın grafiğinden elde edilen doğru denklemi:

$$\ln \tan \alpha = -1,0231 \ln [s^{-2}] - 14,286, \quad r:0,996 \quad (\text{katalizörlü})$$

$$\ln \tan \alpha = -1,0822 \ln [s^{-2}] - 15,642, \quad r:0,998 \quad (\text{katalizörsüz})$$

$\ln \tan \alpha$ 'ye karşı $\ln k$ grafiklerinden inert tuz yokluğunda tepkimelerin sülfüre göre derecesi ve birinci dereceden hız sabitleri sırasıyla (katalizörlü tepkime için) $a = -1,1038$ ve $k' = 3,01 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$, (katalizörsüz tepkime için) $a = -1,2926$ ve $k' = 3,18 \times 10^{-8} \text{ s}^{-1}$ olarak bulunmuştur.

$\ln [s^{-2}]$ 'ye karşı $\ln \tan \alpha$ grafiklerinden $\mu = 0,04$ ortamında tepkimelerin sülfüre göre derecesi ve birinci dereceden hız sabitleri sırasıyla (katalizörlü



Şekil 3.15. MY indikatör tepkimesinde optimum koşullar altında katalizörlü ve katalizörsüz tepkime hız sabitlerinin sıcaklığın tersi ile değişimi

tepkime için) $a = -1,023$ ve $k' = 6,25 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$, (katalizörsüz tepkime için) $a = -1,0822$ ve $k' = 1,61 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$ olarak bulunmuştur.

3.2.3. MY İndikatör Tepkimesinin Aktifleşme Enerjilerinin Araştırılması

MY indikatör tepkimesi için 20-35°C aralığında çizilen $\ln k - 1/T$ grafiğinden (şekil 3.15) doğrunun denklemi katalizörlü ve katalizörsüz tepkime için aşağıdaki gibidir:

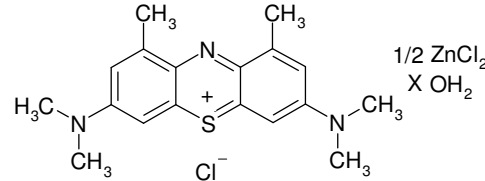
$$\ln k = -5436,9 \frac{1}{T} + 11,2195 \quad r = 0,998 \text{ (katalizörlü)}$$

$$\ln k = -5619,04 \frac{1}{T} + 11,071 \quad r = 0,999 \text{ (katalizörsüz)}$$

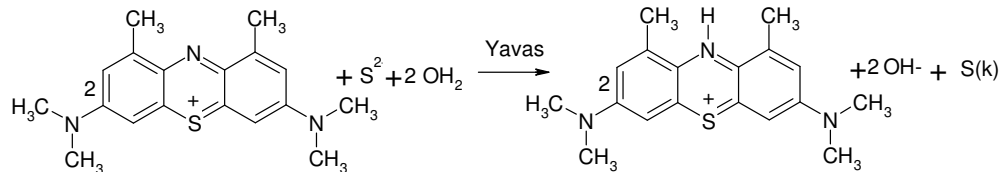
Denklemin eğiminden katalizörlü tepkime için aktifleşme enerjisi 10,80 kkal ve katalizörsüz tepkimenin aktifleşme enerjisi 11,17 kkal olarak bulunmuştur.

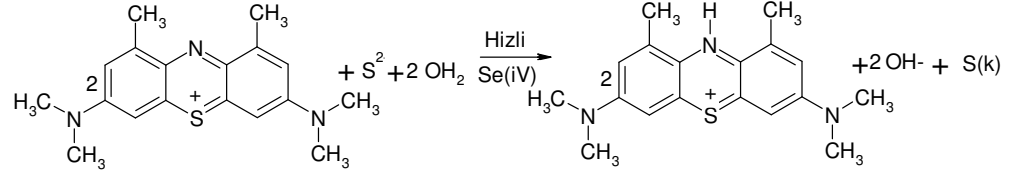
3.3. TM İndikatör tepkimesi için kinetik parametrelerin araştırılması

Spektrofotometrik izleme için, indikatör maddenin absorpsiyon maksimumu ve molar soğurum katsayısı bilinmelidir. Çok küçük derişimlerdeki renkli ve çözünür maddelerin derişimlerinin belirlenebilmesi için çok büyük molar soğurum katsayıları gereklidir. Bir tiyazin grubu boyar madde olan TM (1,9-dimethyl methylene blue) aşağıdaki yapısal formüle sahiptir:



Çok sayıda π elektronları içeren boyar madde görünür bölgede absorpsiyon maksimumu göstermektedir. Çok büyük soğurum katsayısı nedeniyle çok küçük derişimleri bile spektrofotometrik olarak tayin edilebilir. Taylor mavisi oda sıcaklığında sülfür iyonu ile çok yavaş bir şekilde indirgenebilir. Se(IV)'ün eser miktarda ortamda bulunması bu tepkimeyi oldukça hızlandırır. Sülfür (S^{2-}) ile TM arasındaki katalizörlü ve katalizörsüz tepkime aşağıdaki gibidir:





Se(IV)'ün katalizör etkisi şu şekilde açıklanabilir: Se (IV) varlığında ortamda selonosülfür, SeS^{2-} , oluşur. Bu iyonun taylor mavisi indirgeme hızı sülfür iyonlarına göre daha yüksektir. Katalitik indirgeme tepkimesi sonrası açığa çıkan selenyum yeniden sülfür iyonu ile tepkimeye girer. Tepkime hızı, Taylor mavisinin absorpsiyon spektrumunda selenyumlu ve selenyumsuz tepkime için ölçülen absorpsiyondaki maksimum duyarlılığın gözlemlendiği 590 nm de takip edilmiştir. Selenyumsuz tepkime için hız eşitliği aşağıdaki gibi yazılabilir.

$$\Delta A_0 = k_0 [\text{TM}]^a [\text{S}^{2-}]^b$$

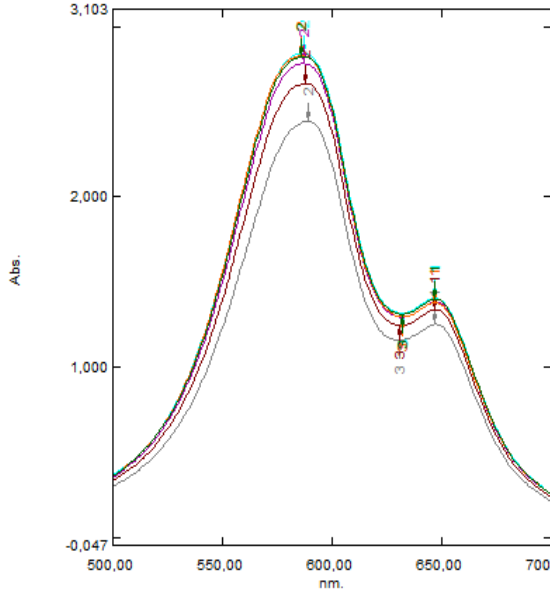
Seçilen koşullar altında, katalizlenmiş ve katalizlenmemiş tepkimeler eş anlolu olarak gerçekleşmektedir. Toplam tepkime için ise hız eşitliği şöyle yazılabilir:

$$\Delta A_c = k_0 [\text{TM}]^a [\text{S}^{2-}]^b + k_c [\text{TM}]^{a'} [\text{S}^{2-}]^{b'} [\text{Se(IV)}]$$

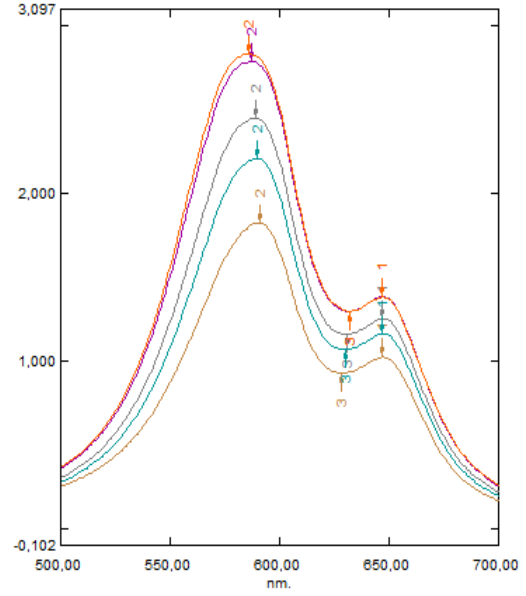
Burada k_0 , k_c sırası ile katalizlenmemiş ve katalizlenmiş tepkimeler için hız sabitleridir. a , b , a' , b' , üssel terimleri ise sırası ile katalizlenmemiş ve katalizlenmiş tepkimelerde taylor mavisi ve sülfür iyonunun tepkime dereceleri. Sülfür iyonu ve Taylor mavisi derişimi eser selenyumun yanında çok büyük olacak şekilde optimum koşullar seçildiği için, tepkime derecesinin Se(IV)'e göre yalancı birinci dereceden olduğu söylenebilir. Dolayısı ile katalizli tepkime için eşitlik

$$\Delta(\Delta A) = \Delta A_c - \Delta A_0 = k_c' [\text{Se(IV)}]t$$

şeklini alır. Burada t tepkime zamanıdır.



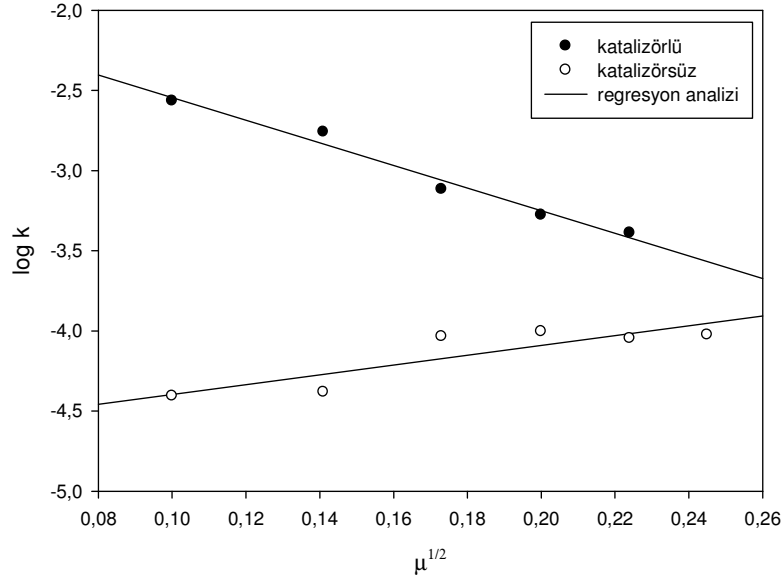
Şekil 3.16. Tampon+TM+ Sülfür sistemi için ilk 5 dakikalık absorpsiyon spektrumları



Şekil 3.17. Tampon+TM+ Se(IV) Sülfür sistemi için ilk 5 dakikalık absorpsiyon spektrumları

3.3.1. TM İndikatör Tepkimesine İyonik Şiddet Etkisinin Araştırılması

Birincil tuz etkisi optimum koşullarda NaNO_3 'ün başlangıç derişimlerini değiştirmek suretiyle incelenmiştir. İyonik şiddet (μ) uygun miktarda NaNO_3 çözeltilisinin tepkime ortamına eklenmesi ile 0,003-0,06 M aralığında değiştirilmiştir. Optimum koşullar altında katalizörlü ve katalizörsüz tepkimelerin zamanla absorbans değişimleri incelenmiştir. $\log A-t$ grafiklerinin eğiminden katalizörlü ve katalizörsüz tepkime hız sabitleri belirlenmiş, $\log k-\mu^{1/2}$ grafiği çizilmiştir (şekil 3.18).



Şekil 3.18. Optimum koşullar altında TM indikatör tepkimesinde katalizörlü ve katalizörsüz tepkimeler için ortamın iyonik şiddetinin (karakökünün) tepkime hız sabitlerine etkisi

Katalizörlü ve katalizörsüz tepkime için $\log k-\mu^{1/2}$ grafiğinin denklemi:

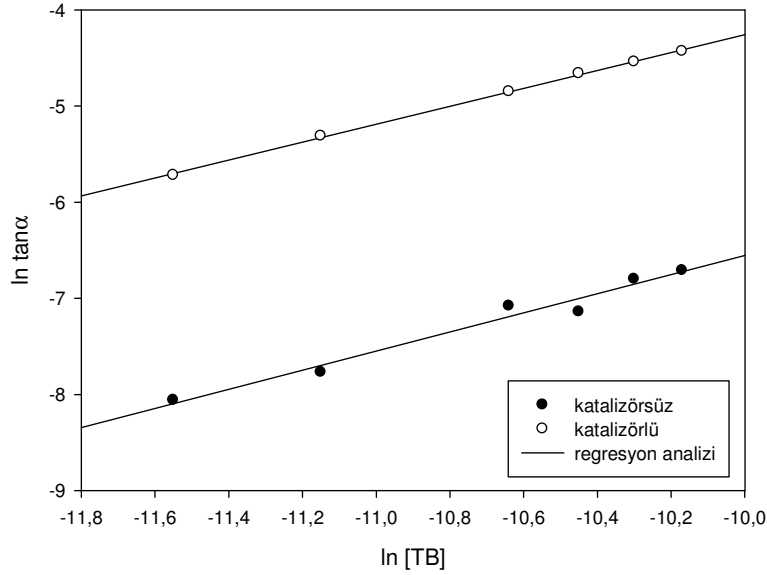
$$\log k = -7,0614\mu^{1/2} - 1,8388, r=0,989$$

$$\log k = 3,0585\mu^{1/2} - 4,7023, r=0,867$$

Şekil 3.18.den görüldüğü gibi TM indikatör tepkimesinde katalizörlü sistem için $\log k-\mu^{1/2}$ grafiği doğrusaldır. Katalizörlü tepkime için $\log k-\mu^{1/2}$ eğiminden $1,02Z_AZ_B$ değeri -7,0614 olarak bulunmuştur. Katalizörlü sistem için eğimin negatif işaretli olması türlerin farklı yüklü olduğunu gösterir ve iyonik şiddet arttıkça hız sabitinin sayısal değeri küçülmüştür. $\log k-\mu^{1/2}$ grafiğinin y eksenini kestiği nokta iyonik şiddetin sıfıra yakın olduğu noktadaki hız sabitinin logaritmik değerini ($\log k_0$) verir. Katalizörlü tepkime için k_0 değeri 0,0145 dür. Katalizörsüz tepkime için tepkime mekanizmasının daha farklı olduğunu söyleyebiliriz. Katalizörsüz sistem için eğimin pozitif işaretli olması türlerin aynı yüklü olduğunu gösterir. Katalizörsüz tepkime için k_0 değeri (r değeri 1'den çok düşük olduğu için sadece yaklaşık değer verilebilir) katalizörlü tepkime için elde edilenden oldukça düşüktür ($k_0 \approx 1,9847 \times 10^{-5}$).

3.3.2.TM İndikatör Tepkimesi İçin Boya ve İndirgene Göre Tepkime Derecelerinin Araştırılması

Zamana karşı absorbans grafiklerinden elde edilen $\tan\alpha$ verilerini kullanarak çizilen $\ln \tan\alpha - \ln [TM]$ grafiğinin eğimi TM'ye göre tepkime derecesini verir. Bu yöntemle elde edilen grafiklerin denklemi katalizörlü ve katalizörsüz tepkimeler için sırası ile $\ln \tan\alpha = 0,9337 \ln [MY] + 5,0816$ ($r=0,999$) ve $\ln \tan\alpha = 0,9961 \ln [MY] + 3,4081$ ($r=0,986$) şeklindedir.

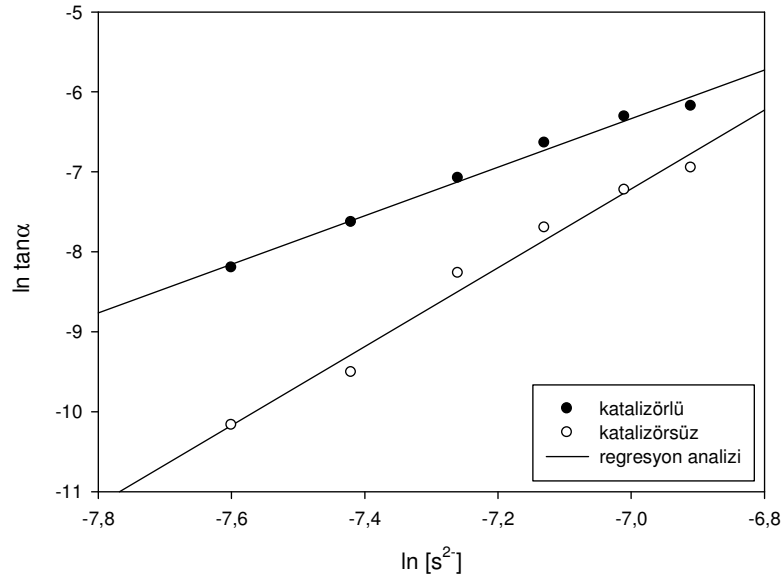


Şekil 3.19. Optimum koşullar altında TM derişiminin katalizörlü ve katalizörsüz tepkime hızına etkisi

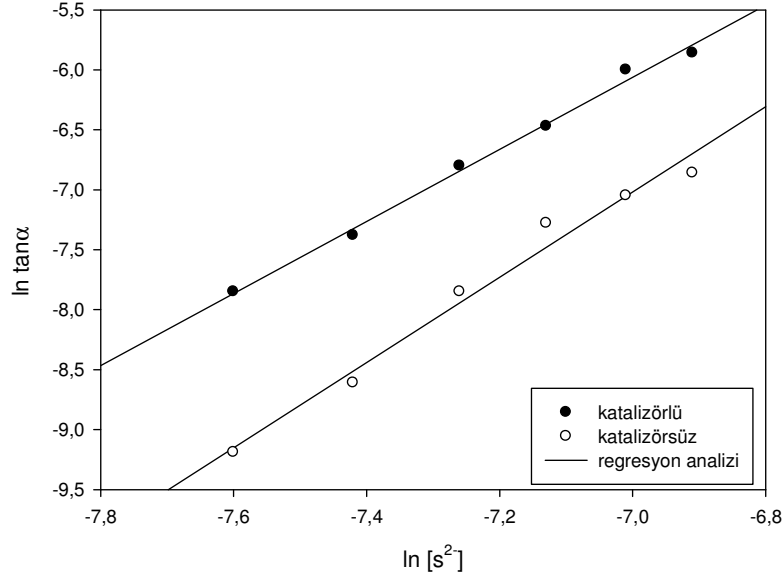
Zamana göre absorbans grafiğinin doğrusal olan aralığında elde edilen eğim (otokatalitik etkinin gözlenmediği ilk iki dakika için), $\tan\alpha$ değerini verir. $\ln \tan\alpha - \ln [s^2]$ grafiğinin eğimi ise sülfür iyonuna göre tepkime derecesini verir. Bu yöntemle elde edilen $\tan\alpha$ değerleri yaklaşık tuz etkisi olmadan ve $\mu=0,04$ ortamında katalizörlü ve katalizörsüz tepkimeler için sırası ile $1,50 \times 10^{-3} s^{-1}$, $5,47 \times 10^{-4} s^{-1}$, $1,13 \times 10^{-3} s^{-1}$, $4,17 \times 10^{-4} s^{-1}$ olarak bulunmuştur.

Çizelge 3.3. TM indikatör tepkimesinde farklı başlangıç sülfür derişimlerinde, inert tuz katılmadan ve $\mu=0,04$ ortamında hız sabitleri

[s ²]	İnert tuz katılmadan hız sabitleri (s ⁻¹)		$\mu=0,04$ ortamında hız sabitleri (s ⁻¹)	
	katalizörlü	katalizörsüz	katalizörlü	katalizörsüz
	5x10 ⁻⁴	3,88x10 ⁻⁴	1,02x10 ⁻⁴	2,74x10 ⁻⁴
6x10 ⁻⁴	6,21x10 ⁻⁴	1,83x10 ⁻⁴	4,88x10 ⁻⁴	7,40x10 ⁻⁵
7x10 ⁻⁴	1,11x10 ⁻³	3,90x10 ⁻⁴	8,40x10 ⁻⁴	2,57x10 ⁻⁴
8x10 ⁻⁴	1,54x10 ⁻³	6,86x10 ⁻⁴	1,31x10 ⁻³	4,52x10 ⁻⁴
9x10 ⁻⁴	2,48x10 ⁻³	8,71x10 ⁻⁴	1,82x10 ⁻³	7,26x10 ⁻⁴
10x10 ⁻⁴	2,85x10 ⁻³	1,05x10 ⁻³	2,07x10 ⁻³	9,55x10 ⁻⁴
	Tan α ort=1,50x10 ⁻³	Tan α ort=5,47x10 ⁻⁴	Tan α ort=1,13x10 ⁻³	Tan α ort=4,17x10 ⁻⁴



Şekil 3.20. TM indikatör tepkimesi için inert tuz ortamında ($\mu=0,006$) optimum koşullar altında katalizörlü ve katalizörsüz tepkime hız sabitlerinin sülfür derişimi ile değişimi



Şekil 3.21. TM indikatör tepkimesi için (inert tuz katılmamış) optimum koşullar altında katalizörlü ve katalizörsüz tepkime hız sabitlerinin sülfür derişimi ile değişimi $\ln [s^2]$ 'ye karşı $\ln \tan \alpha$ 'nın grafiği, eğimi sülfüre göre tepkime derecesini (a) ve kesimi ise birinci dereceden hız sabitini veren bir doğrudur. Başlangıç hız koşulları altında ve aşırı $[s^2]$ varlığında inert tuz yokken ve $\mu = 0,04$ ortamında katalizörlü ve katalizörsüz tepkimeler için $\ln [s^2]$ 'ye karşı $\ln k$ 'nin grafikleri çizilmiş ve hız sabitleri ve sülfüre göre tepkime dereceleri bulunmuştur.

İnert tuz yokluğunda elde edilen $\ln [s^2]$ 'ye karşı $\ln k$ 'nin grafiğinden elde edilen doğru denklemi:

$$\ln \tan \alpha = 3,0059 \ln [s^2] + 14,981, \quad r:0,997 \quad (\text{katalizörlü})$$

$$\ln \tan \alpha = 3,5534 \ln [s^2] + 17,855, \quad r:0,990 \quad (\text{katalizörsüz})$$

$\mu = 0,04$ ortamında elde edilen $\ln [s^2]$ 'ye karşı $\ln k$ 'nin grafiğinden elde edilen doğru denklemi:

$$\ln \tan \alpha = 3,0412 \ln [s^2] + 14,956, \quad r:0,995 \quad (\text{katalizörlü})$$

$$\ln \tan \alpha = 4,9316 \ln [s^2] + 27,309, \quad r:0,998 \quad (\text{katalizörsüz})$$

$\ln [s^2]$ 'ye karşı $\ln \tan \alpha$ grafiklerinden inert tuz yokluğunda tepkimelerin sülfüre göre derecesi ve birinci dereceden hız sabitleri sırasıyla (katalizörlü tepkime için) $a = 3,0059$ ve $k' = 3,21 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$, (katalizörsüz tepkime için) $a = 3,5534$ ve $k' = 3,68 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$ olarak bulunmuştur.

$\ln [s^2]$ 'ye karşı $\ln \tan \alpha$ grafiklerinden $\mu = 0,04$ ortamında tepkimelerin sülfüre göre derecesi ve birinci dereceden hız sabitleri sırasıyla (katalizörlü tepkime için) $a = 3,0412$ ve $k' = 3,13 \times 10^6 s^{-1}$, (katalizörsüz tepkime için) $a = 4,9316$ ve $k' = 7,25 \times 10^{11} s^{-1}$ olarak bulunmuştur.

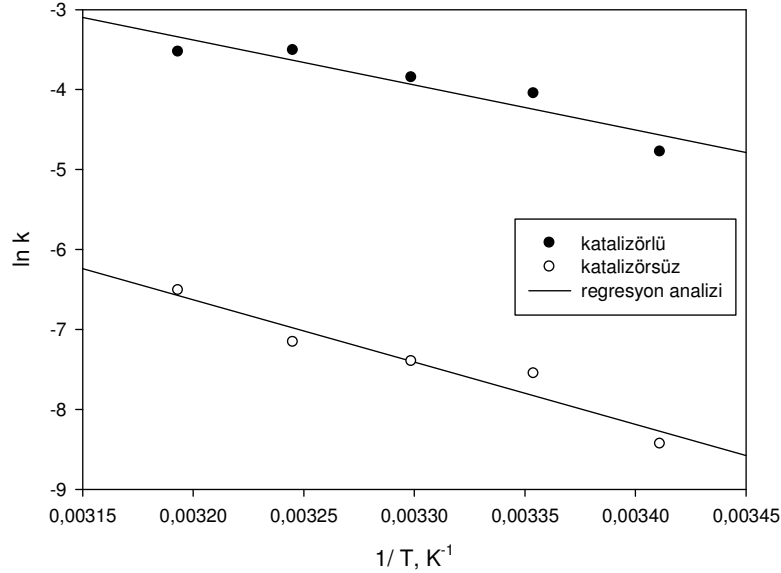
3.3.3. TM İndikatör Tepkimesinin Aktifleşme Enerjilerinin Araştırılması

TM indikatör tepkimesi için 20-40°C aralığında çizilen $\ln k - 1/T$ grafiğinden (şekil 3.22) doğrunun denklemi katalizörlü ve katalizörsüz tepkime için aşağıdaki gibidir:

$$\ln k = -5624,4 / T + 14,619, r = 0,932 \text{ (katalizörlü)}$$

$$\ln k = -7796,11 / T + 18,318, r = 0,964 \text{ (katalizörsüz)}$$

Denklemin eğiminden katalizörlü tepkime için aktifleşme enerjisi 14,18 kkal ve katalizörsüz tepkimenin aktifleşme enerjisi 15,49 kkal olarak bulunmuştur.



Şekil 3.22. TM indikatör tepkimesinde optimum koşullar altında katalizörlü ve katalizörsüz tepkime hız sabitlerinin sıcaklığın tersi ile değişimi

3.4. Tepkime Hızına Değişkenlerin Etkisi

Kinetik ölçümlerde optimum koşullar, bileşenlere göre tepkime dereceleri sıfır olacak şekilde analitten çok daha derişik ve sinyaldeki dalgalanmaları minimum düzeyde tutacak şekilde ayarlanmalıdır. Derişimdeki küçük dalgalanmaların başlangıç hızı üzerinde hiçbir etkiye sahip olmadığı koşullar istenir. Aynı zamanda optimum koşullar, analitin tepkime derecesinin bir olacağı şekilde ayarlanır. Optimizasyon verileri en az üç kez tekrarlanmıştır.

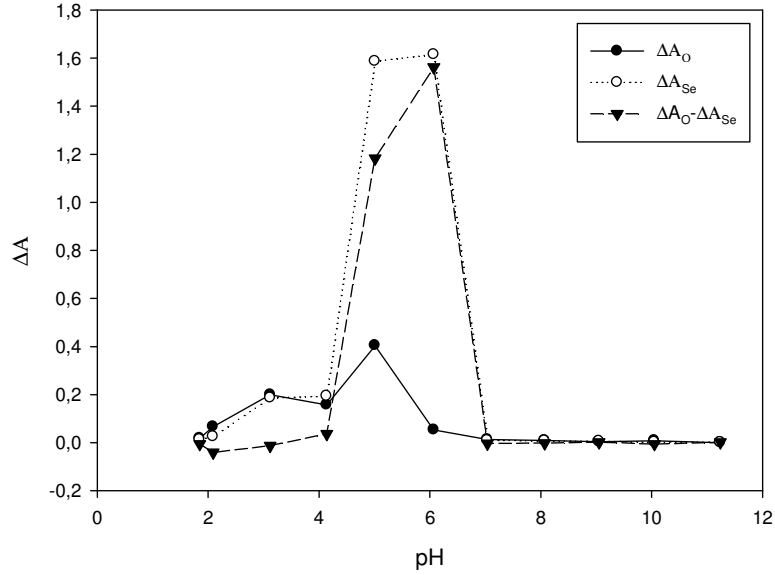
Katalitik tepkime hızına pH, tampon miktarı, sülfür derişimi, boya derişimi, surfaktan derişimi ve sıcaklığın etkisi incelenmiştir.

3.4.1. GS İndikatör Tepkime Optimizasyon Çalışmaları

Duyarlık ile kısa analiz süresinin bağdaştırılması için GS indikatör tepkimesinde sabitlenmiş zaman indikatör tepkime ile tepkimenin başladığı andan itibaren ilk 5 dakikalık süre yöntem için uygun bulunmuştur.

3.4.1.1. Duyarlığa pH'ın Etkisi

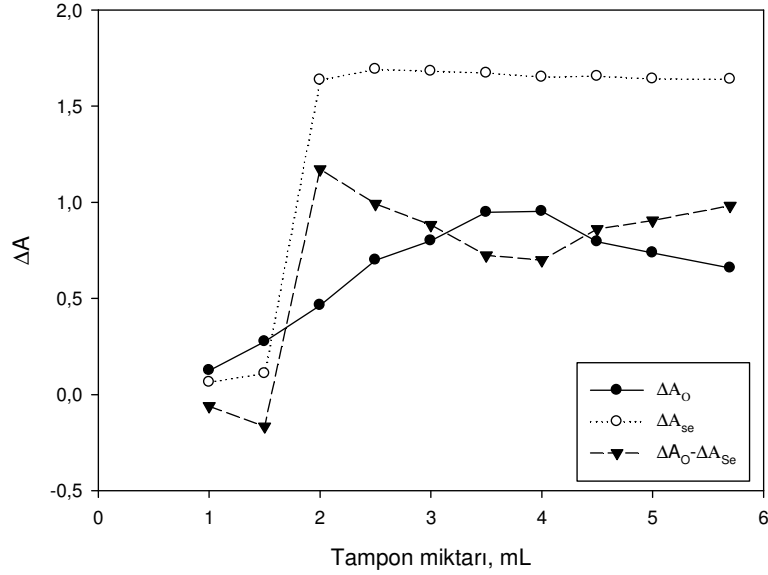
Selenyumlu ve selenyumsuz tepkime hızına pH'ın etkisi $t=33^{\circ}\text{C}$ 'de universal tampon ile 1,9-11,2 aralığında diğer tüm değişkenler sabit tutulmak koşulu ile çalışılmıştır. Sonuçlar duyarlığın $\text{pH}=6,1$ maksimum olduğunu göstermektedir (şekil 3.23). Bu pH değerinin sağında ve solunda duyarlık hızla düşmektedir. Bu nedenle bu bölgeler selenyumun belirlenmesi için elverişli görünmemektedir.



Şekil 3.23. GS indikatör tepkimesi için katalizörlü ve katalizörsüz tepkime hızına pH'nın etkisi

3.4.1.2. Duyarlığa Tampon Miktarının Etkisi

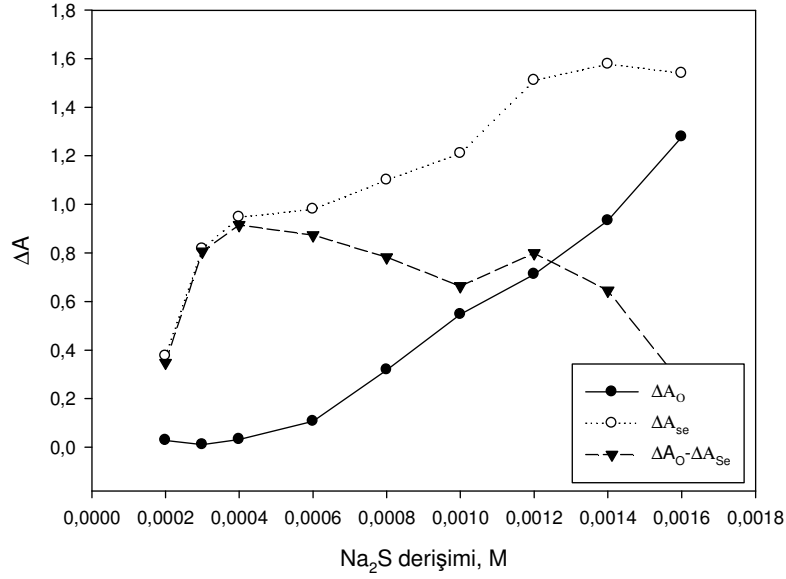
Selenyumlu ve selenyumsuz tepkime hızına universal tampon miktarının etkisi $t=33^0C$ 'de 1,0-5,7 mL aralığında diğer tüm değişkenler sabit tutulmak koşulu ile çalışılmıştır. Sonuçlar duyarlığın 2 mL pH tamponu eklendiğinde maksimum olduğunu göstermektedir. 2 mL'ye kadar katalizörlü tepkime hızı çok hızlı bir şekilde artarken, katalizörsüz tepkime hızı aynı derecede başat değildir. 2 mL'den az miktarlarda tampon miktarı ortamın pH'ını etkin biçimde tamponlamaya yetmediği düşünülebilir. 2 mL'den fazla miktarlarda duyalık hızlı bir şekilde düşmektedir. Bu bölgede katalizörlü tepkime hızı hemen hemen sabit kalırken katalizörsüz tepkime hızı artmaktadır. Dolayısı ile bu bölgede duyarlık bağıl olarak düşüktür. Bu nedenle bu yöntem için optimum tampon miktarı 2 mL seçilmiştir (şekil 3.24).



Şekil 3.24. GS indikatör tepkimesi için katalizörlü ve katalizörsüz tepkime hızına tampon çözeltisinin etkisi

3.4.1.3. Duyarlığa Sodyum Sülfür Derişiminin Etkisi

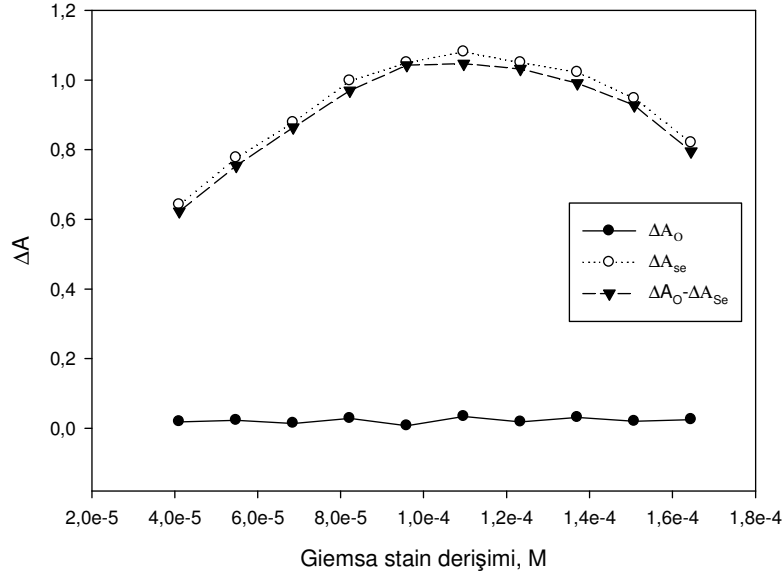
Katalizörlü ve katalizörsüz tepkime hızına sodyum sülfür derişiminin etkisi $t=33^0C$ 'de 2.10^{-4} - $1,6.10^{-3}$ M S^{2-} aralığında diğer tüm değişkenler sabit tutulmak koşulu ile araştırılmıştır. Katalizörlü ve katalizörsüz tepkime hızları ile sülfür derişimi arasındaki ilişki eklenen S^{2-} derişimine karşı tepkime hızı grafiği şekil 3.25'de gösterilmiştir. Sonuçlar duyarlılığın $3,0.10^{-3}$ M sodyum sülfür derişimi için maksimum olduğunu göstermiştir.



Şekil 3.25. GS indikatör tepkimesi için katalizörlü ve katalizörsüz tepkime hızına sodyum sülfür derişiminin etkisi

3.4.1.4. Duyarlığa GS Derişiminin Etkisi

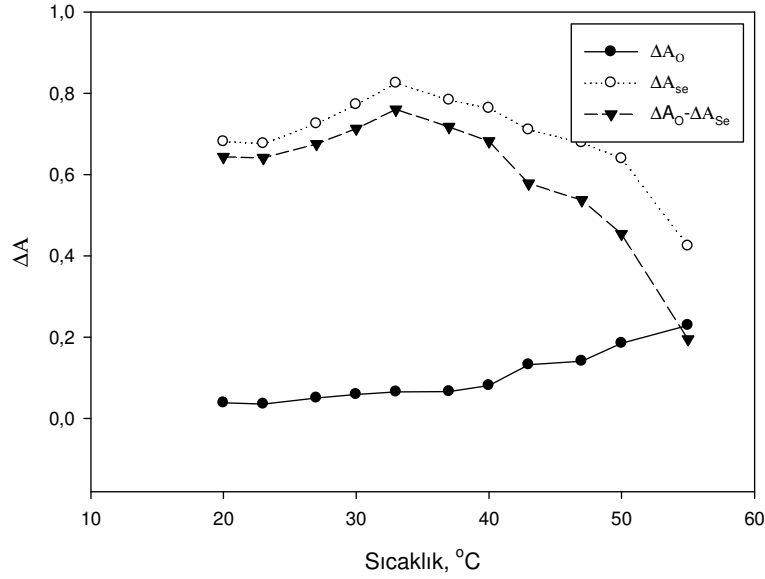
Katalizörlü ve katalizörsüz tepkime hızları ile GS derişimi arasındaki ilişki eklenen GS derişimine karşı tepkime hızı grafiğı şekil 3.26'da gösterilmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi $1,1 \cdot 10^{-4}$ M GS derişimine kadar duyarlık doğrusal bir şekilde artmaktadır. $1,1 \cdot 10^{-4}$ M derişiminden sonra katalizörlü tepkime hızı azalmıştır. Tüm derişimler için katalizörsüz tepkime hızı hemen hemen sabit kalmıştır, dolayısı ile $1,1 \cdot 10^{-4}$ M derişiminden sonra duyarlık düşmüştür. Bu sonuçlar $1,1 \cdot 10^{-4}$ M GS derişiminin optimum olduğunu göstermiştir (Şekil 3.26).



Şekil 3.26. GS yöntemi için katalizörlü ve katalizörsüz tepkime hızına GS derişiminin etkisi

3.4.1.5. Duyarlığa Sıcaklığın Etkisi

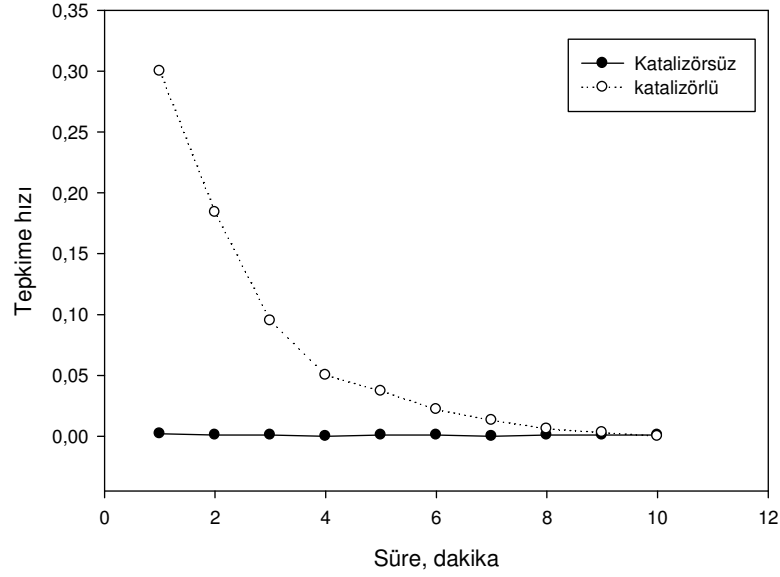
Katalizörlü ve katalizörsüz tepkime hızına sıcaklığın etkisi $t=20-55^\circ\text{C}$ aralığında diğer tüm değişkenler sabit tutulmak koşulu ile çalışılmıştır. Şekil 3.27'den 33°C ye kadar katalizörlü ve katalizörsüz tepkime hızları artarken bu sıcaklıktan itibaren katalizörlü tepkime hızında düşüş, katalizörsüz tepkime hızında ise artma gözlenmektedir, fakat aslında 33°C den itibaren katalitik tepkime o kadar hızlanmıştır ki, ilk otuz saniyede boya derişimi hızla düşmüş, 30.saniyedeki başlanıç absorbansı bağıl olarak düşük değerler sahip olmuştur. Bu nedenle 33°C itibaren ΔA değeri katalizörlü tepkimede tepkime hızlanmasına rağmen düşme göstermiştir. Optimum sıcaklık olarak duyarlığın en yüksek olduğu 33°C seçilmiştir.



Şekil 3.27. GS indikatör tepkimesi için katalizörlü ve katalizörsüz tepkime hızına sıcaklığın etkisi

3.4.1.6. GS İndikatör Tepkimesinde Tepkime Süresinin Optimizasyonu

Katalizörlü ve katalizörsüz tepkime hızına zamanın etkisi optimum koşullar altında tepkimenin başlanmasından itibaren ilk 10 dakika süresince izlenmiştir. Tepkime süresi ile tepkime hızı arasındaki ilişki katalizörlü ve katalizörsüz tepkimeler için şekil 3.28’de verilmiştir. Şekilden görüldüğü gibi 8. dakikadan itibaren tepkime hemen hemen durmuştur. Absorbans değişiminde uygun aralıkta olduğu en kısa sürenin analiz süresi bakımından optimum olduğu değerlendirilerek yaklaşık 5 dakikanın bu yöntem için uygun olduğu söylenebilir.



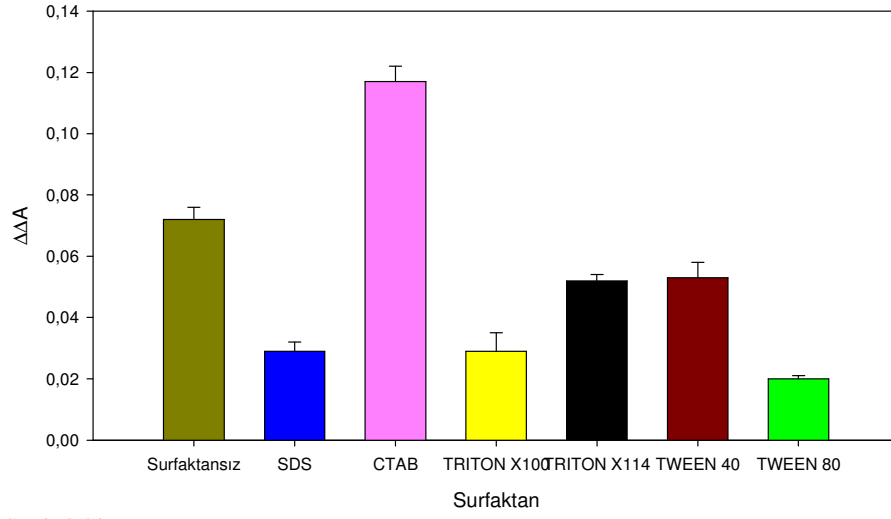
Şekil 3.28. GS indikatör tepkimesi için katalizörlü ve katalizörsüz tepkimenin zamanla ilerleyişi

3.4.2. MY İndikatör Tepkimesi Optimizasyon Çalışmaları

Duyarlık ile kısa analiz süresinin bağdaştırılması için MY indikatör tepkimesinde tepkimenin başladığı andan itibaren ilk 5 dakikalık süre sabitlenmiş yöntem için uygun bulunmuştur.

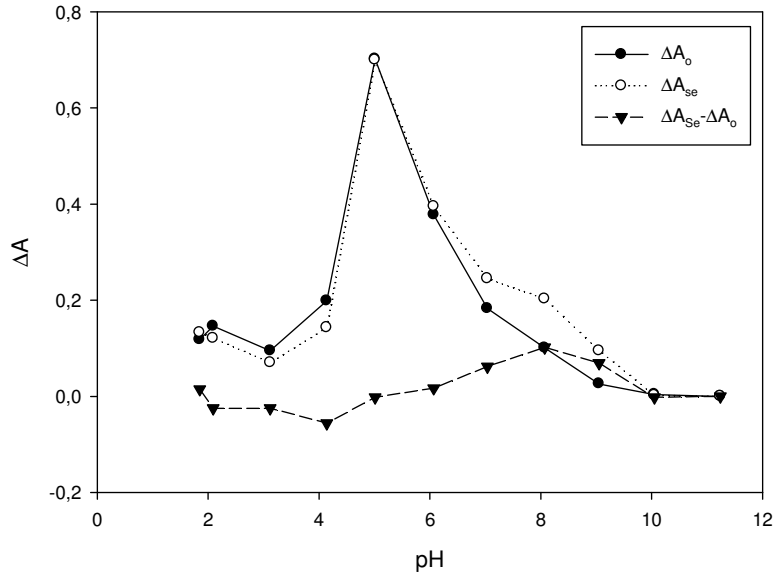
3.4.2.1. MY İndikatör Tepkimesine Surfaktanların Etkisi

MY İndikatör tepkimesinde duyarlığın düşük olması nedeni ile surfaktanların duyarlık üzerine etkisi araştırılmıştır. Şekil 3.29'dan görüldüğü gibi CTAB dışında tüm diğer surfaktanların ortamda bulunması duyarlığı düşürmektedir. Bununla birlikte CTAB surfaktanı duyarlığı oldukça (yaklaşık % 63 oranında) arttırmaktadır. Dolayısı ile MY indikatör tepkimesinde CTAB surfaktanı kullanılması uygun görülmüştür.



Şekil 3.29. MY indikatör tepkimesi duyarlılığa çeşitli surfaktanların etkisi

3.4.2.2. Duyarlılığa pH'nin Etkisi

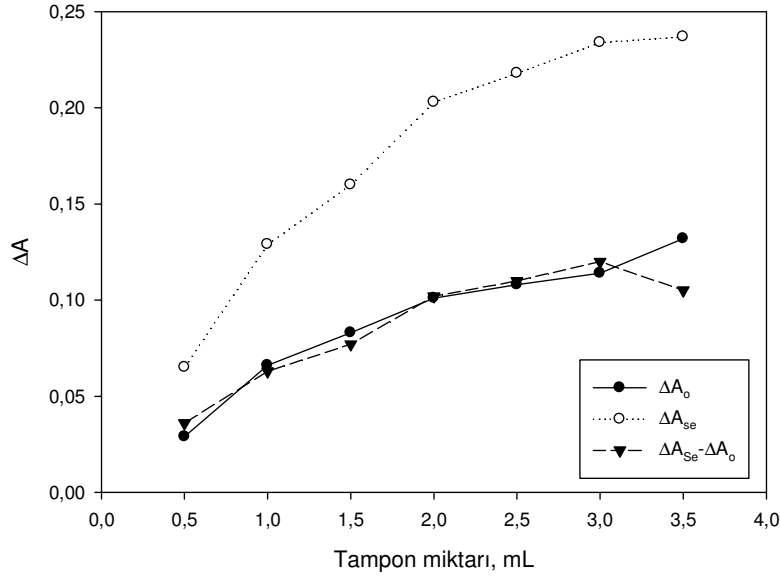


Şekil 3.30. MY indikatör tepkimesi için katalizörlü ve katalizörsüz tepkime hızına pH'nin etkisi

Selenyumlu ve selenyumsuz tepkime hızına pH'nin etkisi $t=33^{\circ}\text{C}$ 'de universal tampon ile 1,9-11,3 aralığında diğer tüm değişkenler sabit tutulmak koşulu ile çalışılmıştır (şekil 3.30). Sonuçlar duyarlılığın $\text{pH}=8,1$ de maksimum olduğunu göstermektedir.

3.4.2.3. Duyarlığa Tampon Miktarının Etkisi

Selenyumlu ve selenyumsuz tepkime hızına universal tampon miktarının etkisi $t=33^{\circ}\text{C}$ 'de 0,5-3,5 mL aralığında diğere tüm değışkenler sabit tutulmak koşulu ile çalışılmıştır. Sonuçlar duyarlılığın 0,5-3 mL aralığında arttığını göstermiştir. Optimum tampon miktarı; duyarlılığın en yüksek değıerine ulaştığı 3 mL olarak kabul edilmiştir (şekil 3.31).

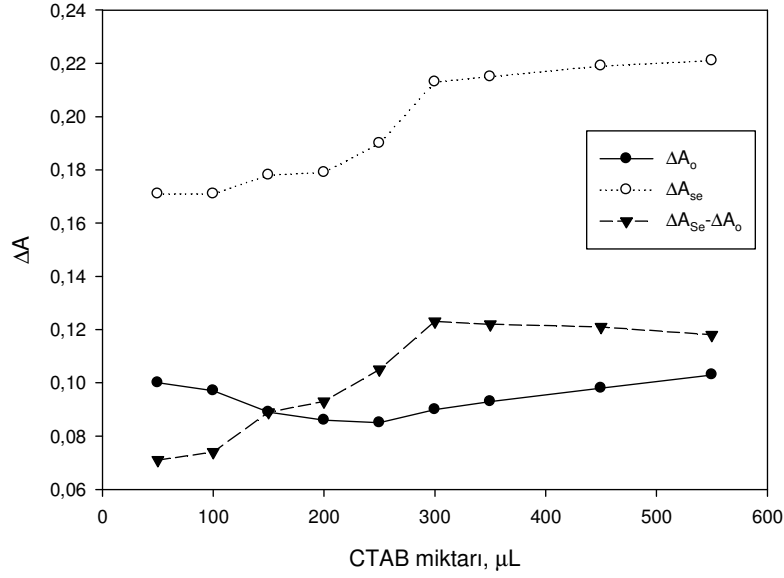


Şekil 3.31. MY indikatör tepkimesi için katalizörlü ve katalizörsüz tepkime hızına tampon çözeltisinin etkisi

3.4.2.4. Duyarlığa CTAB Miktarının Etkisi

Selenyumlu ve selenyumsuz tepkime hızına setil trimetil amonyum bromür miktarının etkisi $t=33^{\circ}\text{C}$ 'de, 50-550 μL aralığında diğere tüm değışkenler sabit tutulmak koşulu ile araştırılmıştır. Sonuçlar duyarlılığın 300 μL 'ye kadar arttığını bundan sonra ise duyarlılıkta önemli bir değışikliğe olmadığını

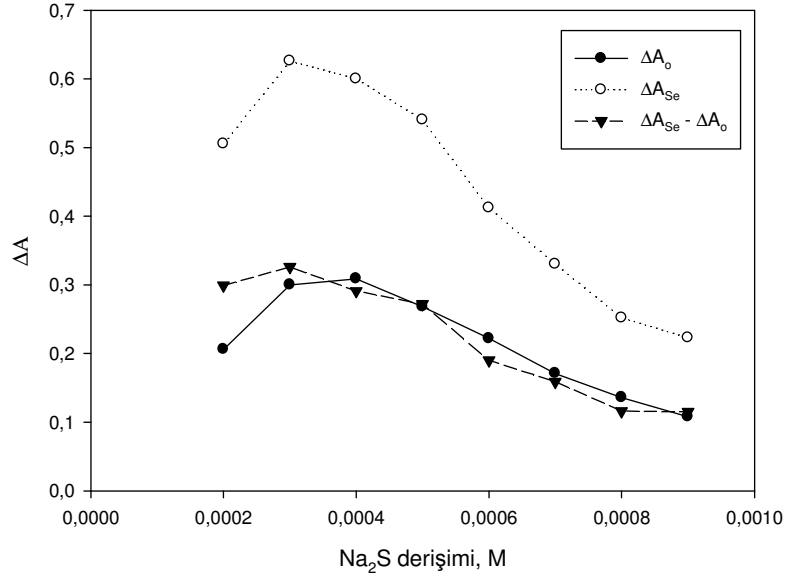
göstermiştir. Optimum CTAB miktarı 300 µL olarak seçilmiştir (şekil 3.32.)



Şekil 3.32. MY indikatör tepkimesi için katalizörlü ve katalizörsüz tepkime hızına CTAB çözeltisinin etkisi

3.4.2.5. Duyarlığa Sodyum Sülfür Derişiminin Etkisi

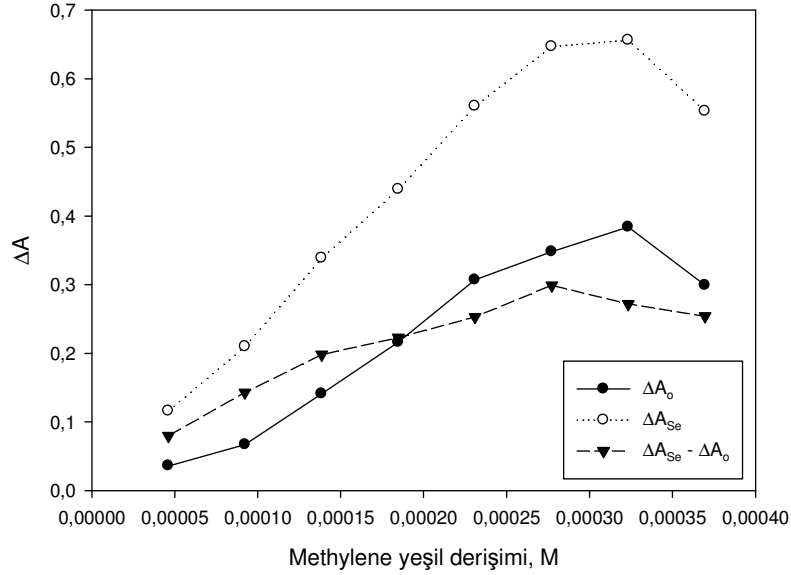
Katalizörlü ve katalizörsüz tepkime hızına sodyum sülfür derişiminin etkisi $t=33^{\circ}\text{C}$ 'de $2,0 \cdot 10^{-4}$ - $9,0 \cdot 10^{-4}$ M S^{2-} derişimleri aralığında diğer tüm değişkenler sabit tutulmak koşulu ile çalışılmıştır. Katalizörlü ve katalizörsüz tepkime hızları ile sülfür derişimi arasındaki ilişki eklenen S^{2-} derişimine karşı tepkime hızı grafiğe geçirilerek şekil 3.33'de gösterilmiştir. Sonuçlar duyarlığin $3,0 \cdot 10^{-4}$ M sodyum sülfür derişiminden sonra düştüğünü göstermiştir. Optimum sodyum sülfür derişimi $3,0 \cdot 10^{-4}$ M olarak kabul edilmiştir.



şekil 3.33. MY indikatör tepkimesi için katalizörlü ve katalizörsüz tepkime hızına sodyum sülfür derişiminin etkisi

3.4.2.6. Duyarlığa MY Derişiminin Etkisi

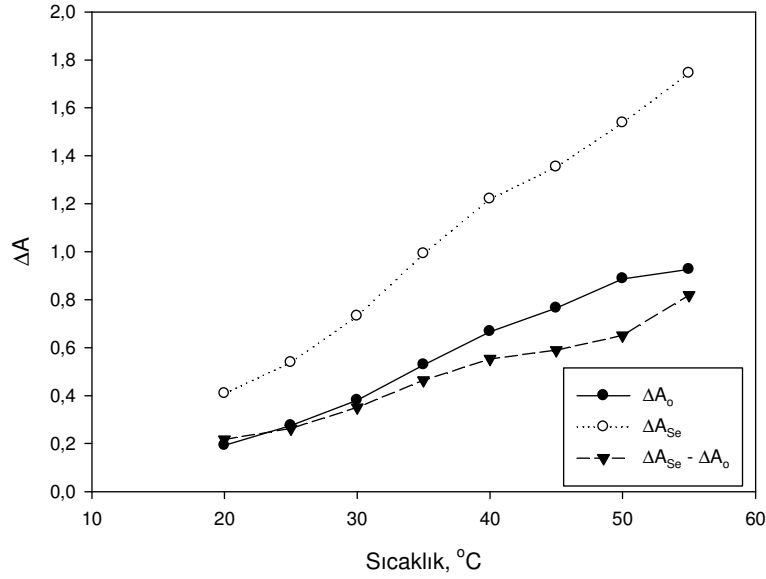
Katalizörlü ve katalizörsüz tepkime hızları ile TM derişimi arasındaki ilişki eklenen TM derişimine karşı tepkime hızı grafiğe geçirilerek şekil 3.34'de gösterilmiştir. Sonuçlar her iki tepkime hızında $3,2 \cdot 10^{-4}$ M derişimine kadar arttığını daha sonra ise azaldığını göstermektedir. Optimum MY derişimi duyarlığın maksimum olduğu $2,8 \cdot 10^{-4}$ M olarak seğilmiştir.



Şekil 3.34. Methylene indikatör tepkimesi için katalizörlü ve katalizörsüz tepkime hızına MY derişiminin etkisi

3.4.2.7. Duyarlığa Sıcaklığın Etkisi

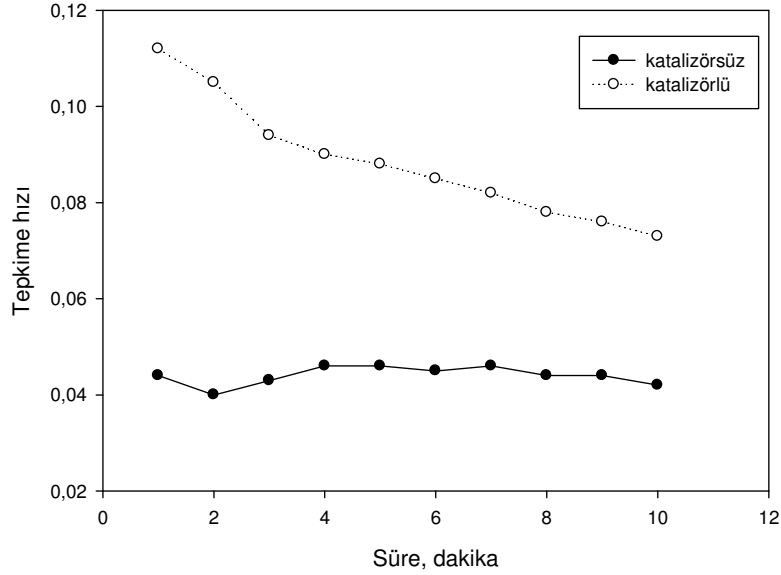
Katalizörlü ve katalizörsüz tepkime hızına sıcaklığın etkisi $t=20-40^\circ\text{C}$ aralığında diğer tüm değişkenler sabit tutulmak koşulu ile çalışılmıştır. Şekil 3.35'den görüldüğü gibi sıcaklıkla birlikte katalizörlü ve katalizörsüz tepkime hızının her ikisinin de hızı artmıştır. Optimum sıcaklığın 50°C kabul edildiğinde ileri çalışmalarda tekrarlanırlık çok düşük bulunmuştur ve kalibrasyon aralığı daha düşük sıcaklıklara göre daha dar bulunmuştur. Optimum sıcaklık 25°C olarak kabul edilmiştir.



Şekil 3.35. MY indikatör tepkimesi için katalizörlü ve katalizörsüz tepkime hızına sıcaklığın etkisi

3.4.2.8. MY İndikatör Tepkimesinde Tepkime Süresinin Optimizasyonu

Katalizörlü ve katalizörsüz tepkime hızına zamanın etkisi optimum koşullar altında tepkimenin başlanmasından itibaren ilk 10 dakika süresince izlenmiştir. Tepkime süresi ile tepkime hızı arasındaki ilişki katalizörlü ve katalizörsüz tepkimeler için şekil 3.36'da verilmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi katalizörlü tepkime giderek yavaşlamaktadır. Bu yöntem için 5 dakika uygun görülmüştür.



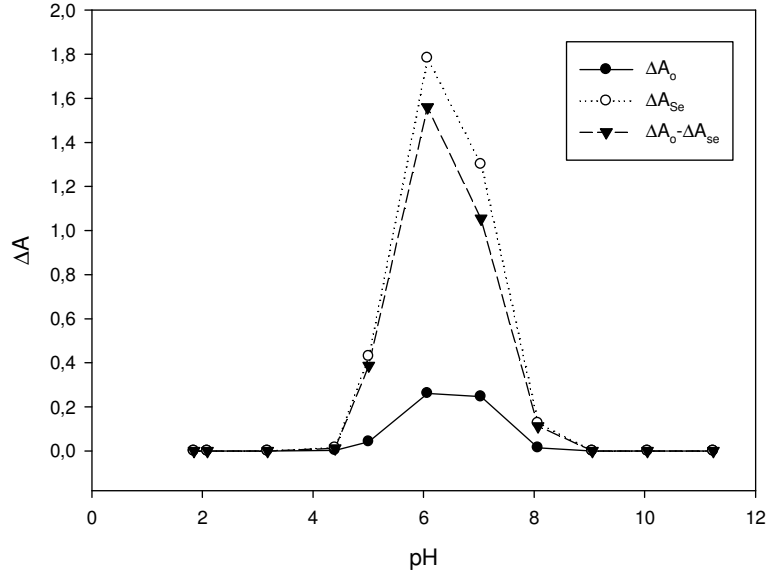
Şekil 3.36. MY indikatör tepkimesi için katalizörlü ve katalizörsüz tepkimenin zamanla ilerleyişi

3.4.3. TM İndikatör Tepkimesi Optimizasyon Çalışmaları

Duyarlık ile kısa analiz süresinin bağdaştırılması için TM indikatör tepkimesinde sabitlenmiş zaman indikatör tepkimesi ile tepkimenin başladığı andan itibaren ilk 5 dakikalık süre yöntem için uygun bulunmuştur.

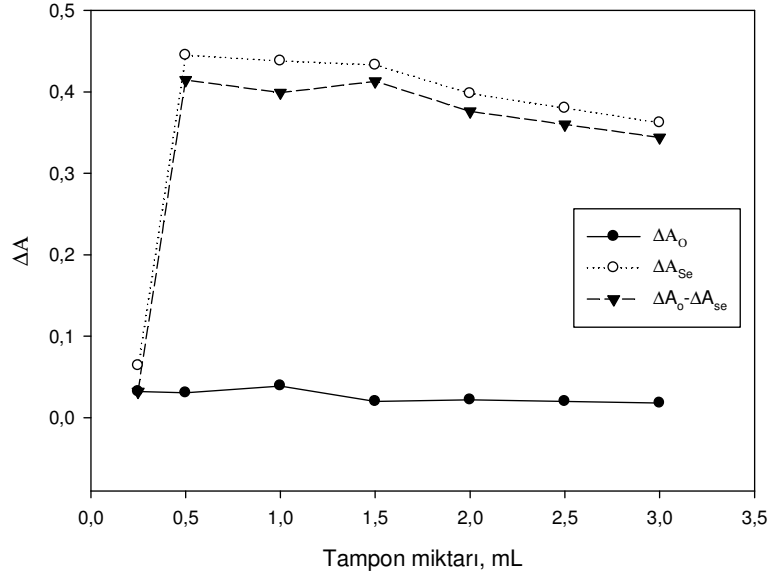
3.4.3.1. Duyarlığa pH Etkisi

Selenyumlu ve selenyumsuz tepkime hızına pH etkisi $t=33^{\circ}\text{C}$ 'de universal tampon ile 1,9-11,3 aralığında diğer tüm değişkenler sabit tutulmak koşulu ile araştırılmıştır. Sonuçlar duyarlığın $\text{pH}=6,1$ maksimum olduğunu göstermektedir (şekil 3.37). Fakat sonraki çalışmalar bu pH'da tekrarlanabilirliğin çok düşük olduğunu, kalibrasyon doğrusunu elde edilemeyeceğini göstermiştir. Dolayısıyla optimum pH, kalibrasyon doğrusunun elde edilebildiği 5,0 olarak seçilmiştir.



Şekil 3.37. TM indikatör tepkimesi için katalizörlü ve katalizörsüz tepkime hızına pH'ın etkisi
Duyarlığa tampon miktarının etkisi

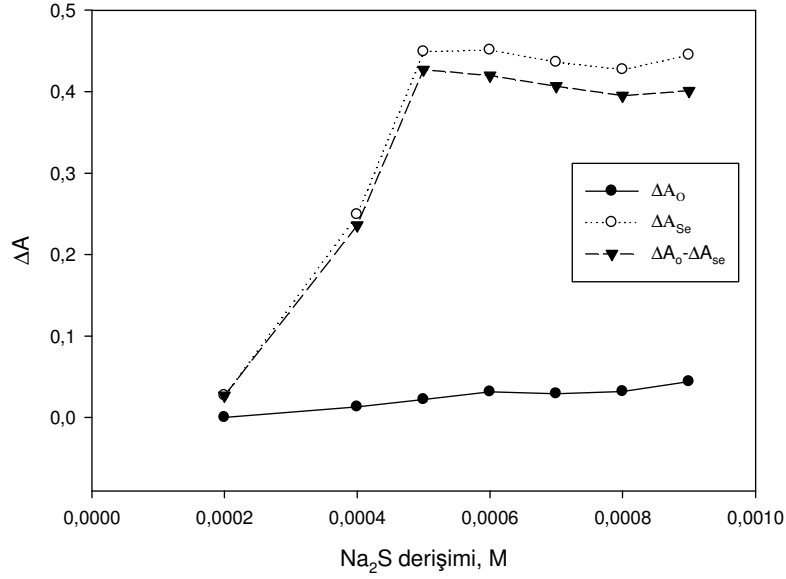
Selenyumlu ve selenyumsuz tepkime hızına universal tampon miktarının etkisi $t=33^0C$ 'de 0,25-3 mL aralığında diğer tüm değişkenler sabit tutulmak koşulu ile çalışılmıştır. Sonuçlar duyarlığın 0,5-1,5 mL pH 5,0 tamponu hemen hemen sabit kaldığını bu noktadan sonra ise hızla azaldığını göstermektedir. Optimum tampon miktarı duyarlığın tampon hacmindeki ufak değişimlerle fazla dalgalanmadığı 1,0 mL olarak seçilmiştir (şekil 3.38).



Şekil 3.38. TM indikatör tepkimesi için katalizörlü ve katalizörsüz tepkime hızına tampon çözeltisinin etkisi

3.4.3.2. Duyarlığa Sodyum Sülfür Derişiminin Etkisi

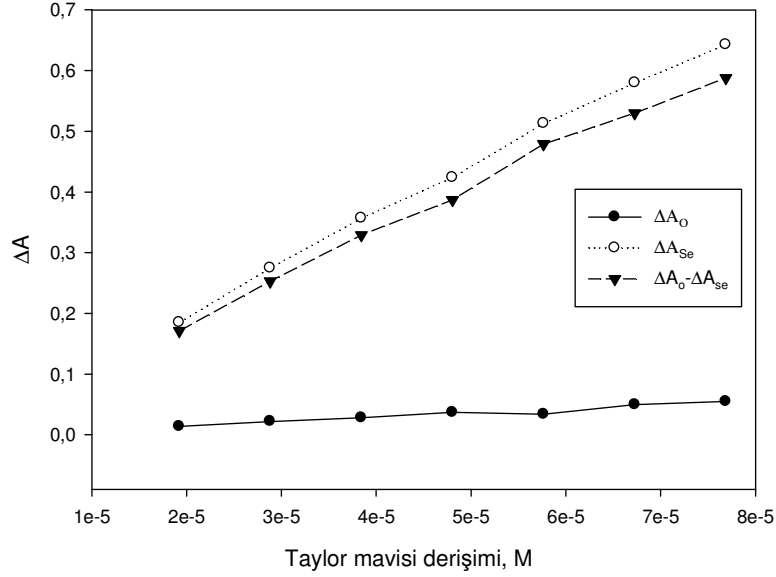
Katalizörlü ve katalizörsüz tepkime hızına sodyum sülfür derişiminin etkisi $t=33^0C$ 'de $2,0 \cdot 10^{-4}$ - $9,0 \cdot 10^{-4}$ M aralığında diğer tüm değişkenler sabit tutulmak koşulu ile çalışılmıştır. Katalizörlü ve katalizörsüz tepkime hızları ile sülfür derişimi arasındaki ilişki eklenen s^{2-} derişimine karşı tepkime hızı grafiğe geçirilerek şekil 3.39'da gösterilmiştir. Sonuçlar duyarlığın $5,0 \cdot 10^{-4}$ - $9,0 \cdot 10^{-4}$ M sodyum sülfür derişimi için hemen hemen sabit olduğunu göstermektedir. İleri çalışmalarda $7,0 \cdot 10^{-4}$ M sodyum sülfür kullanılmıştır.



Şekil 3.39. TM indikatör tepkimesi için katalizörlü ve katalizörsüz tepkime hızına sodyum sülfür derişiminin etkisi

3.4.3.3. Duyarlığa TM Derişiminin Etkisi

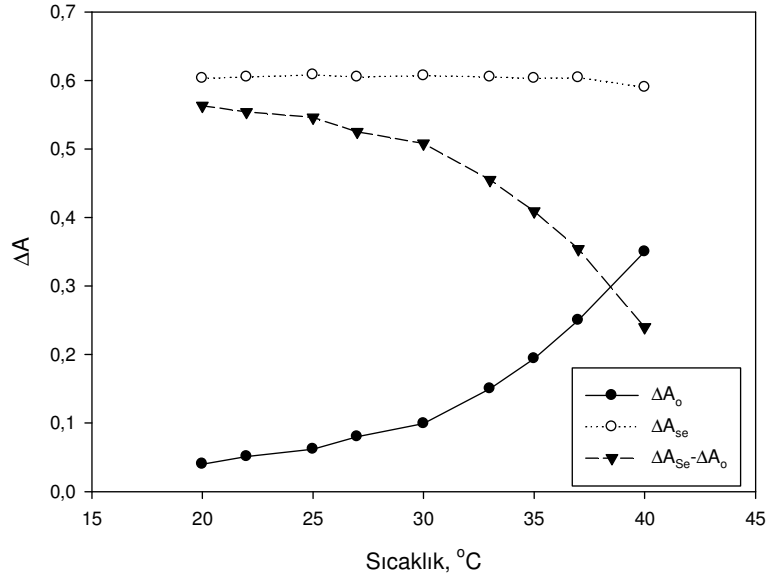
Katalizörlü ve katalizörsüz tepkime hızları ile TM derişimi arasındaki ilişki eklenen TM derişimine karşı tepkime hızı grafiğı şekil 3.40'da gösterilmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi $7,7 \cdot 10^{-4}$ M derişimine kadar katalizörlü ve katalizörsüz tepkime hızı ve duyarlık doğrusal bir şekilde artmaktadır. Bu derişime kadar tepkime derecesi TM'ye göre birinci derecedendir. Bu derişimden sonra absorbands okunamadığı için çalışılmamıştır. Optimum TM derişimi $6,7 \cdot 10^{-4}$ M olarak kabul edilmiştir.



Şekil 3.40. TM indikatör tepkimesi için katalizörlü ve katalizörsüz tepkime hızına Taylor's blue derişiminin etkisi

3.4.3.4. Duyarlığa Sıcaklığın Etkisi

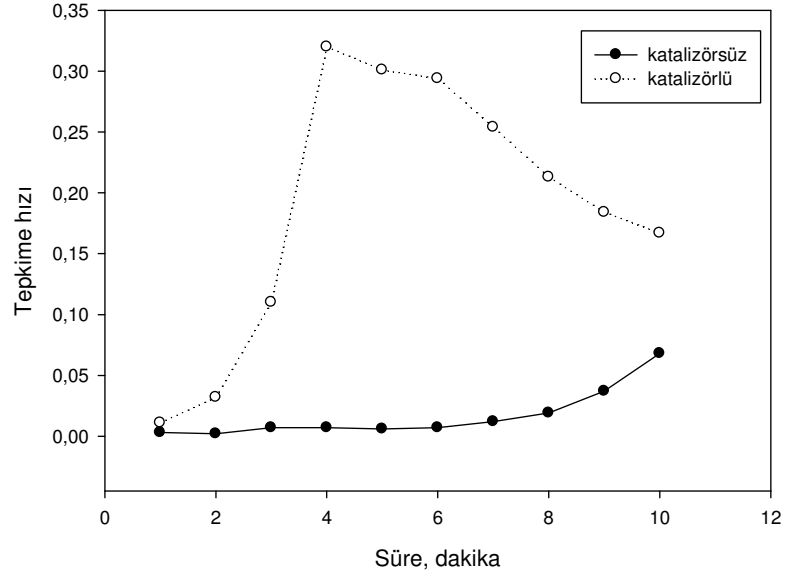
Katalizörlü ve katalizörsüz tepkime hızına sıcaklığın etkisi $t=20-40^\circ\text{C}$ aralığında diğer tüm değişkenler sabit tutulmak koşulu ile araştırılmıştır. Şekil 3.41'den görüldüğü gibi katalizörlü tepkime hızı hemen hemen sabit kalırken, katalizörsüz tepkime hızı artan sıcaklıkla artmıştır. Duyarlıkta aynı şekilde artan sıcaklıkla düşmüştür. Optimum sıcaklık 22°C olarak kabul edilmiştir.



Şekil 3.41. TM indikatör tepkimesi için katalizörlü ve katalizörsüz tepkime hızına sıcaklığın etkisi

3.4.3.5. TM İndikatör Tepkimesine Tepkime Süresinin Etkisi

Katalizörlü ve katalizörsüz tepkime hızına zamanın etkisi optimum koşullar altında tepkimenin başlanmasından itibaren ilk 10 dakika süresince izlenmiştir. Tepkime süresi ile tepkime hızı arasındaki ilişki katalizörlü ve katalizörsüz tepkimeler için şekil 3.42’de verilmiştir. Katalizörlü tepkime başladığı anlarda oldukça yavaş ilerlemekte 2,5-4 dakika aralığında tepkime hızı keskin bir şekilde artmaktadır. 4. dakikadan itibaren tepkime yavaşlamaktadır. Tepkime hızındaki bu ilginç durum otokatalitik mekanizmayı, ya da Landolth mekanizmasını işaret etse de daha ileri organik mekanizma çalışmaları olmadan kesin bir şey söylenemez. Katalizörsüz tepkime ise yaklaşık 8. dakikadan itibaren tepkime hızlanmaktadır. Bu yöntem içinde 5 dakikalık tepkime süresi optimum kabul edilmiştir.



Şekil 3.42. TM indikatör tepkimesi için katalizörlü ve katalizörsüz tepkimenin zamanla ilerleyişi

3.5. Analitik Parametreler

Kalibrasyon grafiği seçilen optimum çalışma koşulları altında elde edilmiş ve her üç indikatör tepkime için de sabitlenmiş zaman yöntemi kullanılarak absorbanstaki değişim izlenmiştir. Ölçümler en az üçer kez tekrarlanmıştır. Seçilen optimum koşullar, kalibrasyon eşitlikleri, regresyon katsayıları ve diğer çalışılan analitik parametreler çizelge 3.4'de verilmiştir (regresyon katsayısı 0,97'den küçük olanlar dikkate alınmamıştır).

Üç indikatör tepkime için çalışma aralığı içerisinde iki ayrı noktadan seçilen miktarlarda Se(IV) için 10 kez tekrarlanması ile elde edilen bağıl standart sapma ve % bağıl hatalar çizelge 3.5'de verilmiştir.

Çizelge 3.5. Optimum şartlar altında indikatör tepkimelerin doğruluğu ve kesinliği

İndikatör tepkime	Eklene Se(IV), mg/L	Bulunan Se(IV), mg/L	% Bağıl hata	% BSS
GS	0,0080	0,0082	+2,50	2,13
	0,0600	0,0630	+4,70	1,11
MY	0,0400	0,0387	-3,25	2,72
	0,1600	0,1620	+1,25	3,01
TM	0,0020	0,0021	+5,00	4,62
	0,1000	0,0970	-3,00	3,78

Çizelge 3.4. GS, MY ve TM yöntemleri için analitik parametreler

İndikatör tepkime	Çalışılan zaman aralığı	Sıcaklık, ⁰ C	Çalışma aralığı, ppm	Kalibrasyon grafiği denklemleri	Regresyon katsayısı, r	3Sb/m	10Sb/m
GS	30-300	33	0,002-0,07	$\Delta\Delta A = 11,176 C_{se} + 0,00500$	0,990	0,00122	0,00405
MY	30-300	25	0,01-1,0	$\Delta\Delta A = 0,9299 C_{se} + 0,0762$	0,988	0,00645	0,0215
MY	30-60	25	0,01-1,3	$\Delta\Delta A = 0,1637 C_{se} + 0,0097$	0,998	0,0100	0,0335
MY	30-60	50	0,01-0,2	$\Delta\Delta A = 3,557 C_{se} + 0,0426$	0,983	0,0315	0,105
TM	30-300	22	0,0007-0,16	$\Delta\Delta A = 4,8313 C_{se} + 0,0319$	0,995	0,00280	0,0093

3.6. Girişim Çalışması

Her üç indikatör tepkime için optimum koşullar altında Se(IV)'ün belirlenmesine girişim yapan türlerin belirlenmesi için çeşitli anyonik ve katyonik türler incelenmiştir. Se(IV) varlığında elde edilen sinyalde $\pm\%$ 6'lık bağıl hataya neden olan anyonik ve katyonik tür derişimi tolerans limiti olarak değerlendirilmiştir. Girişimci türün derişimi Se(IV)'e göre 1000 katı olacak şekilde çalışmalara başlanmış, türün girişim yaptığı saptanmışsa derişimi azaltılarak girişim yapmayana kadar denemeler devam ettirilmiştir. Her üç indikatör tepkime için de Se(IV)'ün katalitik yöntemle belirlenmesinde maksimum $\pm\%$ 6'lık bağıl hata veren her bir girişimci iyonun tolerans sınırı çizelge 3.6'da verilmiştir.

Metal katyonlarının olası girişim etkileri, istenilen girişimci türü ve Se(IV)'ü içeren yapay örneğin kuvvetli katyon değiştirici reçineden geçirmekle giderilmiştir. Elüentteki Se(IV) derişiminin hesaplanmasında kullanılan kalibrasyon doğrusunu oluşturan çözeltilerde (girişimci tür içermemelerine rağmen) aynı yöntemle kuvvetli katyon değiştirici reçineden geçirilmiştir. Bu yöntemle girişimci türün uzaklaştırılmasından sonra elde edilen çözeltiler her üç yöntemle analiz edilmiş ve içerdiği Se(IV)'ün derişimde yapılan hata hesaplanmıştır (Çizelge 3,7).

Çizelge 3.6. Optimum koşullar altında GS, MY ve TM yöntemleri için çeşitli girişimci türler için tolerans limitleri

Girişimci tür	Tolerans Limitleri		
	GS (0,13 mg/L Se(IV))	MY(0,2 mg/L Se(IV))	TM (0,07 mg/L Se(IV))
Cl ⁻	810	750	1000
NO ₃ ⁻	1000	1000	500
F ⁻	1000	625	428
SCN ⁻	1000	1000	1000
H ₂ PO ₄ ⁻	200	250	357
C ₂ O ₄ ²⁻	1000	1000	125
SO ₃ ⁻	770	750	43
Br ⁻	1000	750	1000
S ₂ O ₈ ⁻	1000	480	274
CH ₃ COO ⁻	310	500	1000
HCO ₃ ⁻	30	150	72
CO ₃ ²⁻	150	375	70
EDTA	<1	<1	71
Cr ₂ O ₇ ²⁻		<0,15	
NO ₂ ⁻	1000	1000	750
K ⁺	270	1000	500
Sr ²⁺	1000	750	714
Ni ²⁺ , Ca ²⁺ ,			
Zn ²⁺ , Cd ²⁺ ,			
Cu ²⁺ , Co ²⁺ ,		<1	
Mg ²⁺ ,			
Mn ²⁺ , Cr ³⁺ , Fe ³⁺			

Çizelge 3.7. Optimum koşullar altında GS, MY ve TM yöntemleri için çeşitli girişimci türlerin (500 kat) katyon değiştirici reçine ile uzaklaştırılması sonrası derişimlerdeki % hata

Girişimci tür	% Bağıl Hata		
	GS (0,13 mg/L Se(IV))	MY (0,2 mg/L Se(IV))	TM (0,07 mg/L Se(IV))
Ni ²⁺	6,42	3,10	5,15
Ca ²⁺	6,41	8,52	10,38
Zn ²⁺	3,23	0,7	3,80
Cd ²⁺	2,47	1,10	3,77
Cu ²⁺	3,55	5,97	3,80
Co ²⁺	2,55	0,50	3,38
Mg ²⁺	6,25	5,2	1,10
Mn ²⁺	4,14	15,69	23,08
Cr ³⁺	18,18	35,58	16,67
Fe ³⁺	62,8	41,22	76,47

3.7. Yöntemlerin Analitik Uygulamaları

Yöntemin analitik uygulanabilirliğini kontrol etmek için, geliştirilen yöntemler gerçek örneklerdeki selenyum tayinine uygulanmıştır. Örneklerin analize hazırlanması aşamasından sonra uygun miktarda örnek millipore HPLC kartuşundan geçirilmiştir. Hazırlanan bu örneklerden GS ve TM indikatör tepkimeleri için 40-80 µL lik kısımlar, MY indikatör tepkimesi için ise 30-150 µL lik kısımlar analiz edilmiş ve hesaplamalar yapılırken seyrelmelerde dikkate alınarak bulunan sonuçların ortalaması hesaplanmıştır (çizelge 3.8).

Çizelge 3.8. Optimum koşullar altında GS, MY ve TM yöntemleri için çeşitli veteriner hekim ilaçları ile yapılan analiz sonuçları

Örnek	AAS	İndikatör tepkime					
		GS		MY		TM	
		Bulunan değer±standart sapma	% hata	Bulunan değer±standart sapma	% hata	Bulunan değer±standart sapma	% hata
Evit se	6,61±0,50	6,77±0,79	2,58	6,79±0,53	2,88	5,43±0,12	17,73
Yeldif	6,56±0,76	5,70±0,32	2,44	6,63±0,11	1,38	3,36±0,48	18,50
Selephose	8,35±0,30	6,12±0,32	2,70	8,41±0,59	0,7	3,53±0,30	21,80

3.8. Kaplıca Örneklerinde ve Yapay Örneklerde Türleme

3.8.1.GS İndikatör Tepkimesi

Bölüm 2 de hazırlanması anlatılan, son derişimi toplam selenyum bakımından 10 mg/L olan örneklerden GS indikatör tepkimesinde 130 µL'lik kısımlar analiz edilmiştir ve sonuçlar çizelge 3.9'da verilmiştir.

Çizelge 3.9. Optimum koşullar altında GS indikatör tepkimesi için kaplıca suyu örneği ve yapay örneklerde türleme sonuçları

örnek	Eklenen		Bulunan Se(IV), mg/L*	% geri kazanım	Bulunan	
	Eklenen Se(IV), mg/L*	toplam Se, mg/L*			toplam Se, mg/L*	% geri kazanım
Yapay örnek	0,039	0,130	0,035	90	0,112	86
	0,065	0,130	0,071	109	0,128	98
	0,091	0,130	0,102	112	0,111	85
	-	-	Bsa	-	Bsa	-
Kaplıca suyu	0,039	0,130	0,032	82	0,079	61
	0,065	0,130	0,082	126	0,134	103
	0,091	0,130	0,066	73	0,135	104

*130 µL analitin ortama eklenmesi ile elde edilen son derişim

3.8.2. MY İndikatör Tepkimesi

Bölüm 2 de hazırlanması anlatılan, son derişimi toplam selenyum bakımından 10 mg/L olan örneklerden MY indikatör tepkimesinde 200 µL'lik kısımlar analiz edilmiştir ve sonuçlar çizelge 3.10'da verilmiştir.

Çizelge 3.10. Optimum koşullar altında MY indikatör tepkimesi için kaplıca suyu örneği ve yapay örneklerde türleme sonuçları

örnek	Eklenen		Bulunan Se(IV), mg/L*	% geri kazanım	Bulunan	
	Se(IV), mg/L*	toplam Se, mg/L*			toplam Se, mg/L*	% geri kazanım
Yapay örnek	0,060	0,200	0,063	105	0,196	98
	0,100	0,200	0,098	98	0,244	100
	0,140	0,200	0,132	94	0,198	99
	-	-	0,013	-	0,016	-
Kaplıca suyu	0,060	0,200	0,069	115	0,188	94
	0,100	0,200	0,103	103	0,232	116
	0,140	0,200	0,230	93	0,217	109

*200 µL analitin ortama eklenmesi ile elde edilen son derişim

3.8.3. TM İndikatör Tepkimesi

Bölüm 2 de hazırlanması anlatılan, son derişimi toplam selenyum bakımından 10 mg/L olan örneklerden TM indikatör tepkimesinde 70 µL'lik kısımlar analiz edilmiştir ve sonuçlar çizelge 3.11'de verilmiştir.

Çizelge 3.11. Optimum koşullar altında TM indikatör tepkimesi için kaplıca suyu örneği ve yapay örneklerde türleme sonuçları

örnek	Eklenen		Bulunan Se(IV), mg/L*	% geri kazanım	Bulunan	
	Se(IV), mg/L*	toplam Se, mg/L*			toplam Se, mg/L*	% geri kazanım
Yapay örnek	0,021	0,07	0,031	148	0,046	66
	0,035	0,07	0,035	101	0,074	106
	0,049	0,07	0,037	76	0,044	63
	-	-	0,0071	-	0,072	-
Kaplıca suyu	0,021	0,07	0,026	92	0,036	41
	0,035	0,07	0,037	86	0,0652	83
	0,049	0,07	0,044	71	0,059	74

*70 µL analitin ortama eklenmesi ile elde edilen son derişim

4. TARTIŞMA ve SONUÇ

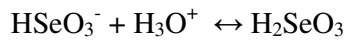
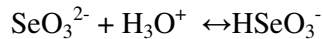
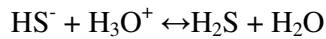
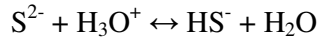
Selenyumun katalitik etki yaptığı tepkimeler üzerine araştırmalar için literatür araştırmaları sonucu çeşitli boyar maddeler (GS, MY, Evans blue, Congo red, Nile red, Eosin G, Fast blue, TM, Cresyl violet perchlorate, Crystal Violet gibi) üzerinde ön denemeler yapılmıştır. Bu boyar maddeler indirgen ve yükseltgen kimyasallar (sodyum sülfür, Potasyum bromat, hidrojen peroksit, L askorbik asit gibi) arasında tepkimeler incelenmiş ve tepkime gerçekleştiği durumda ise selenyumun, tepkime üzerine katalitik etkisinin olup olmadığı araştırılmıştır. Bu boyarlardan Cresyl violet perchlorate, Nile red, GS, MY, TM ile indikatör tepkimeler gerçekleştirilebilmiştir. Cresyl violet perchlorate ile gerçekleştirilen tepkime üzerine selenyumun katalitik etkisi gözlenmemiştir, diğer taraftan Nile red ile gerçekleşen tepkimenin tekrarlanabilirliğinin çok zayıf olmasından dolayı selenyumun katalitik belirlenmesi için uygun bir indikatör tepkime olmayacağı kabul edilmiştir. Selenyumun katalitik etkisi üç ayrı boyar (GS, MY, TM) ile sodyum sülfür ortamında gözlenebilmiştir.

Her üç sistem için çeşitli katyonik, anyonik ve noniyonik surfaktanların (setil trimetil amonyum bromür, sodyum dodesil sülfat, Tween 40, tween 80, Triton X 110, Triton X 114) duyarlık üzerine etkileri incelenmiştir. GS ve TM boyarları ile sodyum sülfür arasındaki indikatör tepkime duyarlığı üzerine surfaktanların etkisi ihmal edilebilir düzeydeyken, MY varlığındaki indikatör tepkimenin duyarlığı üzerine setil trimetil amonyum bromürün (katyonik surfaktan) etkisinin dikkate değer olduğu görülmüştür.

Ayrıca yapılan çalışmalarda çeşitli tampon sistemleri ($\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$, glycine, borat, trietanol amin tamponları ve universal tampon sistemi (asetik asit, borik asit, o-fosforik asit, sodyum hidroksit)) hazırlanmıştır ve geliştirilen indikatör tepkimeler üzerine tampon sistemlerinin etkileri araştırılmış ve en yüksek duyarlığın borik asit-asetik asit ve fosforik asit ile hazırlanan universal tampon ile elde edildiği gözlenmiştir. Denenen diğer tampon çözeltileri için her üç yöntemde de duyarlık şu şekildedir: borat tamponu > $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ tamponu > trietilen amin-HCl tamponu > glisin tamponu

Selenyum(IV) belirlenmesi için kinetik katalitik üç ayrı tepkime önerilmektedir. Se(IV) ün katalizör olduğu Na₂S-GS, Na₂S-CTAB-MY ve Na₂S-TM üç ayrı indikatör tepkime için ayrı ayrı kinetik parametreler, optimum koşullar ve yöntemin analitik uygulanabilirliği incelenmiştir. Ayrıca yöntemlerin inorganik selenyum türlemesi açısından kullanılabilirliği araştırılmıştır. Söz konusu tepkimelerin birbirine göre benzer ve farklı davranışları; avantajları ve dez avantajları vardır:

1. Her üç yöntem de nötrale yakın pH'larda (GS ve TM: pH 6,10; MY: pH:8,10) maksimum duyarlılık göstermiştir. Bununla birlikte ileri çalışmalar TM sine dayanan yönteminin tekrarlanabilirliğinin daha düşük pH'larda daha iyi olduğunu göstermektedir. Bunun nedeni katalizörlü ve katalizörsüz tepkimenin düşük pH de daha yavaş gerçekleşmesine rağmen özellikle pH dolaylarında katalizörlü tepkimenin çok hızlı olmasından dolayı kinetik ölçümlere uygun olmamasıdır. Çünkü bu bölgede TM katalitik tepkimesi ölçüm yapılamadan sonlanmaktadır. Ayrıca özellikle boş sinyalinin düşük olması açısından pH 5,0 TM yöntemi için daha uygundur. Üç yöntem için de daha düşük pH lerde (özellikle pH<4) duyarlılığın düşük olması hatta tepkimenin gerçekleşmemesi S²⁻ ve SeO₃²⁻ iyonlarının protonlanma dengesine bağlanabilir.



Bu dengeler asidik ortamlarda (düşük pH) sağa (protonlanmış türlere) doğru baskılanacaktır.

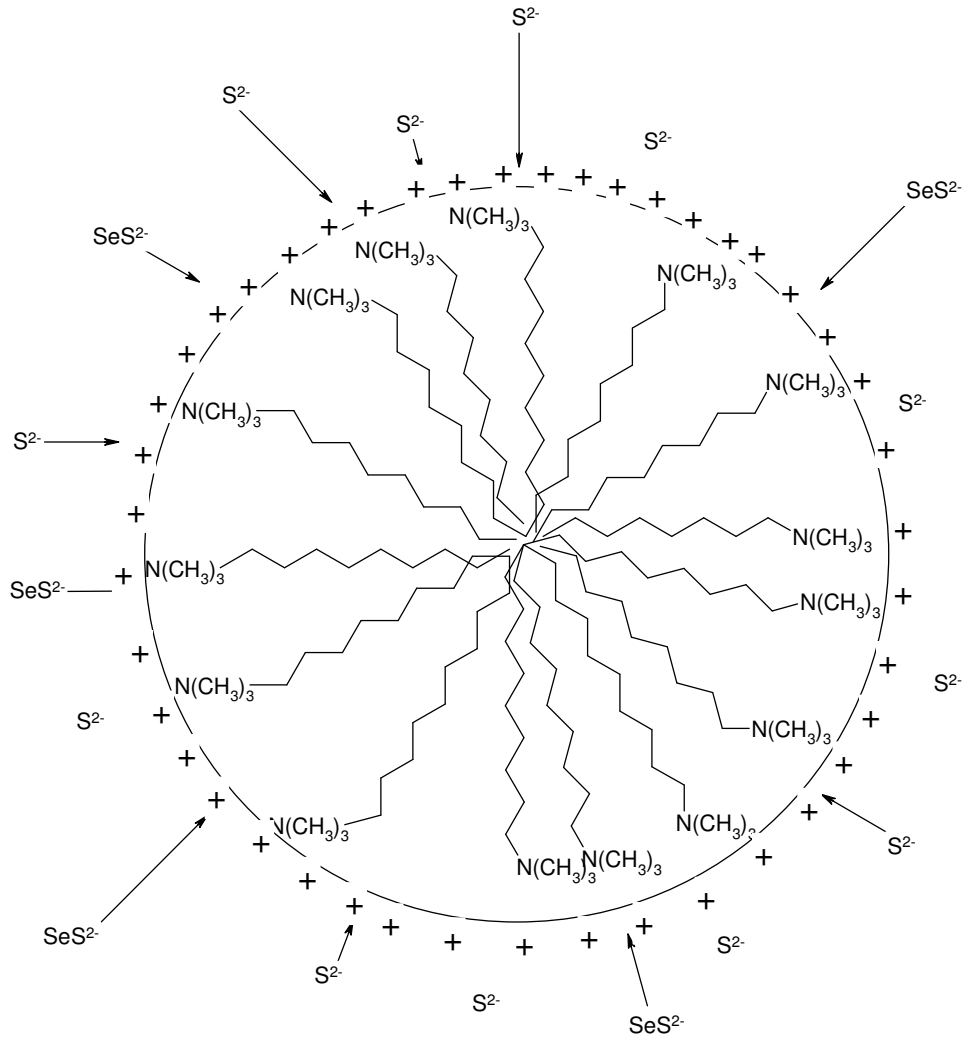
2. Tepkime dereceleri her üç yöntemde de birbirinden farklılıklar göstermektedir. GS indikatör tepkimesinde tepkime derecesi katalizörlü tepkimede GS'e göre yaklaşık birinci derecedendir. Bununla birlikte katalizörsüz tepkime hemen hemen hiç gerçekleşmediği için katalizörsüz tepkime için GS'ye göre elde edilen veriler değerlendirilememektedir. Sülfüre göre tepkime derecesi

katalizörlü tepkime için birinci dereceden, katalizörsüz tepkime için ise 1,6. dereceden olduğu bulunmuştur. Ayrıca farklı iyonik şiddetlerde katalizörlü tepkime için çizilen $\log k-\mu^{1/2}$ grafiğinin eğiminin negatif olması tepkimeye giren türlerin farklı yüklü olduğunu gösterir.

MY indikatör tepkimesinde ise tepkime derecesi katalizörlü ve katalizörsüz tepkimede MY'ye göre yaklaşık birinci derecedendir. Sülfüre göre tepkime derecesi katalizörlü ve katalizörsüz tepkime için yaklaşık -1 dereceden olduğu bulunmuştur. Tepkime hızı sülfür derişmi arttıkça azalmaktadır. Ayrıca farklı iyonik şiddetlerde katalizörlü ve katalizörsüz tepkimeler için çizilen $\log k-\mu^{1/2}$ grafiğinin eğiminin negatif olması tepkimeye giren türlerin farklı yüklü olduğunu gösterir.

TM indikatör tepkimesinde tepkime derecesi katalizörlü ve katalizörsüz tepkimede TM'ye göre yaklaşık birinci derecedendir. Sülfüre göre tepkime derecesi katalizörlü tepkime için 3. dereceden, katalizörsüz tepkime için ise 3,6. dereceden bulunmuştur. Ayrıca farklı iyonik şiddetlerde katalizörlü tepkime için çizilen $\log k-\mu^{1/2}$ grafiğinin eğiminin negatif olması tepkimeye giren türlerin farklı yüklere sahip olduklarını gösterir, katalizörsüz tepkime için ise eğim işaretinin pozitif olması türlerin yüklerinin aynı olduğunu gösterir. TM indikatör tepkimesi için elde edilen bu bulgular ve TM indikatör tepkimesinde tepkime hızının belirli bir süre sonra hızlanması bu indikatör tepkimesinin mekanizmasının diğer iki yöntemle göre çok daha karmaşık olduğunu, hatta tepkime hızının artması (bkz. Şekil 3.42.) Landolth mekanizmasını ya da ürünlerinden birinin otokatalitik etkisini işaret etmektedir. Dolayısı ile tepkime mekanizması bölüm 2 de önerilen basit mekanizmadan çok daha karmaşık olabilir. Ortamın (matriksin) çok karmaşık olması da dikkate alınır (tampon sistemi: H_3PO_4 , $H_2PO_4^-$, HPO_4^{2-} , PO_4^{3-} , CH_3COO^- , $B(OH)_4^-$) tepkime tek basamaklı olmayabilir ve ara ürünlerin belirlenebilmesi için ileri araştırmalar gerekebilir.

3. MY surfaktan duyarlı bir yöntemdir. İndikatör tepkimesinin duyarlılığı katyonik surfaktan CTAB ile belirgin bir şekilde artmıştır. Bu durum sözde faz (yalancı faz) misel modeli [122] ile açıklanabilir: Bu modele göre katyonik surfaktan olan CTAB misellerinin yüzeyi pozitif yüklüdür ve negatif yüklü olan türler (SeS^{2-} ve S^{2-}) yüzeyde elektrostatik etkileşimler nedeni ile derişmektedir (Şekil 4.1.). Böylece çözelti içerisinde bölgesel reaktifçe derişik alanlar oluşmaktadır. Bu da, tepkime hızlarının katalizörlü tepkimede daha belirgin olmak üzere artmasına yol açmaktadır



Şekil 4.1. CTAB miseli ile selenosülfür etkileşimi

4. Girişimci türlerin yöntemler üzerine etkileri benzer özellikler göstermiştir. Elde edilen veriler literatür verileriyle uyumludur. Farklılık, EDTA'nın yüksek oranda girişim yapmasıdır. Özellikle MY ve GS yöntemlerinde 1:1 oranların da bile girişim gözlenmektedir. Ayrıca Ni^{2+} , Co^{2+} , Mn^{2+} gibi birçok 2+ yüklü metal katyonları Se(IV) ile 1:1 oranlarında girişim yapmışlardır. Bu katyonik türlerin girişimleri sülfür iyonları ile çözünmez metal sülfürleri, MY indikatör tepkimesinde ise katyonların hidroksitleri şeklinde çökmeye başlamalarından dolayı ortam absorbans ölçümlerini etkileyecek şekilde bulanıklaşmasıyla açıklanabilir. Cr^{3+} ve Fe^{3+} iyonları gibi 3+ değerli iyonların universal tampon bileşiminde bulunan fosfat ile kompleks oluşturarak tolerans limitlerinin yüksek olması beklenmesine rağmen bu türlerde 1:1 oranında dahi ciddi girişimler gözlenmektedir. Bu, girişimci türlerin sülfür iyonunun indirgeme kapasitesini değiştirmesinden ve özellikle kromun yine hidroksitleri şeklinde çökme eğiliminden kaynaklanıyor olabilir ($Fe^{3+} + e^- \leftrightarrow Fe^{2+}$ $E^0=0,770$ V).

Bunun dışında sülfürün indirgeme eğilimini değiştirebilecek olası türlerden ($S_2O_8^-$, SO_3^- gibi) sadece $Cr_2O_7^{2-}$ her üç yöntemde de ciddi girişime yol açmıştır. Bunun nedeni ise $Cr_2O_7^{2-}$ iyonunun çok kuvvetli bir yükseltgen olması nedeni ile selenosülfürün indirgeme kapasitesini artırmasıdır ($Cr_2O_7^{2-} + 14 H^+ + 6e^- \leftrightarrow 2 Cr^{3+} + 7 H_2O$ $E^0=1,33$ V). Bu nedenle tepkime çok hızlı bir şekilde yürümektedir.

Yöntemlerin gerçek örneğe uygulanırlığı açısından değerlendirilecek olursa ilaç örneklerinde MY ve GS yöntemi sonuçları AAS sonuçları ile kıyaslanabilecek düzeyde iken TM yöntemi için bu söylenemez. Bunun TM yönteminin mekanizmasının karışık olmasından ve matriks bileşenlerinden fazlaca etkilenmesinden ileri geldiği söylenebilir. Bununla birlikte kaplıca suyu örnekleri için her üç yöntemde de özellikle eşit miktarda Se(IV) ve Se(VI) bulunduğu aşırı örnekleri için yöntemlerin daha kullanışlı olduğu, bunun da bu iki türün elektrot potansiyelerinden kaynaklandığı düşünülebilir ($SeO_4^{2-} + 4H^+ + 2e^- \leftrightarrow H_2SeO_3 + H_2O$ $E^0=1,15$ V). Bu sınırlamalara rağmen türleme

sonuçları, geri kazanımların analitik açıdan kantitatif olduğunu, üç yöntemin de bu amaçla kullanılabileceğini göstermektedir.

Yöntemlerin kalibrasyon aralıkları değerlendirilecek olunursa, bu yöntemlerin farklı miktarda selenyum içeren değişik örneklere uygulanabileceği düşünülebilir. Bu çalışmada geliştirilen yöntemler ile literatürden elde edilen kinetik katalitik selenyum tayini yöntemleri özetle çizelge 4.1.'de verilmiştir.

Çizelge 4.1. Literatürde var olan bazı kinetik selenyum tayini yöntemleri için ve bu çalışmada önerilen üç yeni yöntem için çalışma aralıkları

Yazar	Referans Numarası	Çalışma Aralığı	Yöntemde Kullanılan Temel Reaktifler
Chand ve ark.	99	0-126,3 0-789,6 0-315,8 0-789,6	* hidrazin dihidroklorür *bromat *metil oranj
Liu ve ark.		0,0040- 0,8	*fenil hidrazin *potasyum klorat *1,2 dihidroksinaftilen-3,6, disülfonik asit
Keyvanfard ve ark.	101	0,5-100	*CTAB *spands *sülfür
Huizhi ve ark.	102	0,4-15	*2',4'-diklorofenilfluorone * potasyum bromat * HNO ₃
Zhengjun ve ark.	103	5. -200 200 - 2000	*EDTA *sodyum nitrat *demir(II) amonyum sülfat hegzahidrat
Ensafi ve ark.	105	0,5-180 50- 23000	*sulfonazo *sülfid
Khajehsharifi ve ark.	106	2-240	*toluidine blue *sülfid
Gudzenko ve ark.	107	0,2-2	*demir(II) etilendiamintetraasetik asit *sodyum nitrat
Gürkan ve ark.	108	4-200	*maxilon blue-SG *sülfid
Songsasen ve ark.	110	2,5-30	*metilen mavisi

Gainutdinova ve ark.	111	0,9-9,6	*sülfid *metilen mavisi *2,3-dimetilmerkaptopropionik asit
Garifzyanov ve ark.	113	4-70	*metilen mavisi *2,3-dimetilmerkaptopropionik asit
Safavi ve ark.	114	5-1000	*setilpridinyum klorür *resorufin *sülfid
Garifzyanov ve ark.	116	8-160	*nil mavisi *sülfid
Milovanovic ve ark.	117	9,5.10 ⁻² - 1,58	*nil mavisi A * hidrojen peroksit
Mausavi ve ark.	118	5-1500	*thionin *sülfid
Shiundu ve ark.	120	0-50000	*fenil hidrazin *potasyum bromat
Bu çalışma	-	2-70	*GS *sülfid
Bu çalışma	-	10-1000 10-1300 10-200	*MY *CTAB *sülfid
Bu çalışma	-	0,7-160	*TM *sülfid

Yöntemler sıcaklık kontrollü UV-görünür bölge spektrofotometresi gibi kolay bulunur bir donanımla gerçekleştirilebilir. Bir çok katyonik girişimci katyon değiştirici bir reçine ile uzaklaştırılarak yöntemlerin seçiciliği artırılabilir.

Sonuç olarak önerilen tepkimelere dayanan yöntemlerin basitliği, duyarlılığı ve tekrarlanır olması yöntemlerin çeşitli gerçek örneklerle güvenle kullanılabilceğini göstermektedir.

KAYNAKLAR

- [1] Mark, H.B. (1968) Kinetics in Analytical Chemistry, Interscience Publishers, 339p.
- [2] Upadhyay, S.K. (2006) Chemical Kinetics and Reaction Dynamics, Springerlink, New York, 256 p.
- [3] House, J. E. (2007) Principles of Chemical Kinetics, Elsevier, United States of America, 326p.
- [4] Vannice, M.A.(2005) Kinetics of Catalized Reactions, Springerlink, New York, 340p.
- [5] Wojciechowski, B.W and Rice, N.M. (2003) Experimental Methods in Kinetic Studies, Elsevier, United States of America, 310p.
- [6] Heaton, B. (2005) Mechanisms in Homogeneous Catalysis, Wiley VCH, Weinheim, 388p.
- [7] Wright, M.R. (2004) An Introduction to Chemical Kinetics, John Wiley & Sons Ltd, England, 429p.
- [8] Murzin, D. and Salmi, T. (2005) Catalytic Kinetics, Elsevier, United States of America, 492p.
- [9] Piet W.N.M. van Leeuwen (2004) Homogeneous Catalysis, Kluwer Academic Publishers, The Netherland, 407p.
- [10] Missen, R.W., Mims, C.A., Saville, B.A.(1999) Introduct,on to Chemical Reaction Engineering and Kinetics, John Wiley & Sons, Inc,Toronto, 672p.
- [11] Coker, A.K. (2001) Modeling of Chemical Kinetics and Reactor Design, Gulf Publishing Company, United States of America, 1095p.
- [12] Skoog, D. A., West, D. M., Holler, F. J. (1996) Fundamentals of Analytical Chemistry, Saunders College Publishing, Florida.
- [13] Yartsmirskii, K. B. (1966) Kinetic Methods of Analysis, Belll and Brain LTD., Glasgow, 155p.
- [14] Saçak, M. (2004) Kimyasal Kinetik, Gazi Kitabevi, Ankara, 344s.
- [15] Perez-Bendito, D. (2005) Encyclopedia of Analytical Science, Worsfold,P., Townshend A., and Poole,C. (Ed.) Elsevier, United States of America, 5000p.
- [16] Harvey, D. (2000) Modern Analytical Chemistry, Mc Graw Hill, United States of America, 798p.
- [17] Freel, J. (1979) Catalysts, Anal Chem, vol. 51, 219-225.
- [18] Wang, Z., Chen, G., and Ding, K. (2009) Self supported Catalysts, Chem Rev, vol. 109, 322-359.
- [19] Crouch, S. R. (2000) Kinetic Determinations and Some Kinetic aspects of Analytical Chemistry, Anal Chem, vol. 72, 53-70.
- [20] Mottola, H.A. (1996) Kinetic Determinations and Some Kinetic aspects of Analytical Chemistry, Anal Chem, vol. 68, 257-289.
- [21] Gürkan, R.(2002) Selenyumun Katalizlediği (İndikatör-Redoks) Tepkimelere Dayalı Olarak Eser Derişimde Selenyumun Kinetik Katalitik Yöntemle Belirlenmesi, Doktora Tezi, Cumhuriyet Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Sivas, 94s.

- [22] Mottola, H.A., Harry, B.M. (1982) Kinetic Determinations and Some Kinetic Aspects of Analytical Chemistry, *Anal Chem*, vol. 54, 62-83.
- [23] Erdik, E., Sarikaya, Y. (2000) *Temel Üniversite Kimyası*, Gazi Kitabevi Ankara, 1165s.
- [24] Svehla, G (1993) Nomenclature of Kinetic Methods of Analysis, *Pure and Appl Chem*, vol. 65, 2291-2298.
- [25] Kawashima, T., Nakano, S., Tabata M., and Tanaka, M. (1997) Catalytic Reactions as Applied to Trace Analysis, *Trends Anal Chem*, vol. 16, 132-139.
- [26] Workman, J., Koch, M., and Veltkamp, D. (2005) Process Analytical Chemistry, *Anal Chem*, vol. 77, 3789-3806.
- [27] Paleologos, E.K., Giokas, D.L., and Karayannis, M.I. (2005) Micelle Mediated Separation and Cloud Point Extraction, *Trends Anal Chem*, vol. 24, 426-436.
- [28] Szymanowski, J. (2000) Surfactant Enhanced Non-classical Extraction, *J Radioanal Nucl Ch*, vol. 246, 635-642.
- [29] Abdulah, R., Miyazaki, K, Nakazawa, M., Koyama, H. (2005) Chemical Forms of Selenium for Cancer Prevention, *J Trace Elem Med Bio*, vol. 19, 141-150.
- [30] Gomez ariza, J.L, Molares, E., Sanchez-Rodas, D., and Giraldez, I. (2000) Stability of Chemical Species in Environmental matrices, *Trends Anal Chem*, vol. 19, 200-209.
- [31] Chassaigne, H., Chery, C.C., Bordin, G., and Rodriguez, A.R. (2002) Development of New Analytical Methods for Speciation in Selenium-enriched Yeast Material, *J Chromatogr A*, vol. 976, 409-422.
- [32] Bujdos, M., Mul'ova, A., Kubova, J., and Medved, J, (2005) Selenium Fractionation and Speciation in Rocks, Soils, Waters and Plants in Polluted Surface Mine Environment, *Environ Geol*, vol.47, 353-360.
- [33] Capelo, J.L., Fernandez, C., Pedras, B., Santos, P., Gonzales, P., and Vaz, C. (2006) Trends in selenium Determination/Speciation by Hypenated Based on AAS or AFS, *Talanta*, vol. 68, 1442-1447.
- [34] Karataş, F., Aşkın, U., Halifeoğlu, İ., ve Dönder, E. (2006) Guatr'lı Hastalarda Antioksidan Vitaminler (A,E ve C), Selenyum ve Glutasyon Peroksidaz (GPH-Px) Düzeylerinin Araştırılması, *Fırat üniversitesi Sağlık Bilimleri Dergisi*, Cilt 20, 277-280.
- [35] Dabak, M., Karataş, F., Gül, Y. ve Kızıl, Ö. (2002) Besi Sığırlarında Selenyum ve E vitamini Yetersizliğinin Araştırılması, *Türk J Vet Anim Sci*, Cilt 26, 741-746.
- [36] Weixiao, W., Jingyin, L., Huimin, D., Jing, H., and Shufand, L.(2006) Determination of Selenium in Biological Materials Using an Ion Selective Electrode, *Microchim Acta*, vol. 154, 143-147.
- [37] Allabashi, R., Rendl, J., and Grasserbauer, M. (1998) Selenium Determination Using Ethylation and on-line Trapping/detection by Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry, vol. 360, 723-725.
- [38] Jedrzejczak, R., Szteke, B., and Reczajska, W. (1999) Certified Reference Materials for Quality Control of Mercury and Selenium Determination in Food, *Arh Hig Rada Toksikol*, vol. 50, 13-21.

- [39] D'ulivo, A., Gianfranceschi, L., Lampugnani, L., and Zamboni, R. (2002) Masking Agents in the Determination of Selenium by Hydride Generation Technique, *Spectrochim Acta B*, vol. 57, 2081-2094.
- [40] Guerin, T., Astruc, A., and Astruc, M. (1999) Speciation of Arsenic and Selenium Compounds by HPLC Hyphenated to Specific Detectors: Review of the Main Separation Techniques, *Talanta*, Vol. 50, 1-24.
- [41] D'ulivo, A. (1997) Determination of Selenium and Tellurium in Environmental Samples, *Analyst*, vol. 122, 117-144.
- [42] Lambert, D. F., Turoczy, N. J. (2000) Comparison of Digestion methods for the Determination of Selenium in Fish Tissue by Cathodic Stripping Voltammetry, *Anal Chim Acta*, vol. 408, 97-102.
- [43] Melwanki, M. B., Seetharamappa, J. (2000) Spectrophotometric Determination of Selenium (IV) Using Methdilazine Hydrochloride, *Turk J Chem*, vol. 24, 287-290.
- [44] Kumar, K. S., Suvardhan, K., Krishnaiah, L. And Chiranjeevi, P. (2005) Novel Reactions for the Simple and Sensitive Spectrophotometric Determination of Traces of Selenium in Environmental Samples, *Helv Chim Acta*, vol. 88, 343-348.
- [45] Sabe, R., Rubio, R., Garcia-Beltran, L. (2000) Determination of Selenium in Human Blood Specimens by electrothermal Atomic Absorption, *Anal Chem Acta*, vol. 419, 121-135.
- [46] Suvardhan, K., Krishnaiah, L., Kumar, K. S., Rekha, D., Jayaraj, B., Ramaniah, S., and Chiranjeevi, P. (2006) Studies of Selenium in Environmental Samples and Synthetic Mixtures by Spectrophotometry, *Chemosphere*, vol. 62, 899-904.
- [47] Suvardhan, K., Kumar, K. S., Rekha, Kiran, K., Jaya raj, B., Krishna murthy Naidu, G., Chiranjeevi, P. (2007) Selenium determination in Various Samples by Spectrophotometry, *Food Chem*, vol. 103, 1044-1048
- [48] Huang, X., Dong, Z., Liu, L., Mao, S., Xu, J., Luo, G., and Shen, J., (2007) Selenium Mediated Micellar Catalyst: An Efficient Enzyme Model for Glutathion Peroxidase-like Catalysis, *Langmuir*, vol. 23, 1518-1522.
- [49] Shiundu, P. M., Wade, A.P., (1991) Development of Catalytic Photometric Flow Injection Methods for the determination of Selenium, *Anal Chem*, vol. 63, 692-699.
- [50] Hellal, F., Dachraoui, M. (2004) Application of Doehlert Matrix to the Study of Flow Injection Procedure for Selenium (IV) Determination, *Talanta*, vol. 63, 1089-1094.
- [51] West, P. W., Ramakrishna, T. V. (1968) A Catalytic Method for Determining Traces of Selenium, *Anal Chem*, vol. 40, 966-968.
- [52] Bern, E. M. (1981) Determination of Selenium in the Environment and in

ERROR: syntaxerror
OFFENDING COMMAND: --nostringval--

STACK: